

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und
verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

48. Band, 7. Heft

(Mit 2 Textfiguren)

(Ausgegeben am 11. Oktober 1927)

Wien 1927

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

	Seite
Kailan A. und Goitein E. , Über die Chlorhydrinbildung in Glyzerin und Glykol und die Veresterung der Monooxy- und der 2, 5- und 2, 6-Dioxybenzoesäuren sowie der Phenylelessigsäure in Glyzerin	405
Feigl F. und Fürth M. , Über Verbindungen des Nickels mit <i>o</i> -Phenylendiamin und 1, 3, 4-Toluyldiamin	445
Weiß R. und Schlesinger G. , Die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf <i>o</i> -Phthalonitril. II. Mitteilung	451
Skrabal A. und Zahorka A. , Die Kinetik der Verseifung von Vinylacetat . .	459
Swiatkowski H. und Zellner J. , Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XVIII. <i>Carex flacca</i> Schreb.	475
Zellner J. , Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XIX. Zur Chemie der Rinden. VI. Mitteilung	479
Huppert E., Swiatkowski H. und Zellner J. , Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XX. Zur Chemie milchsaftführender Pflanzen. III. Mitteilung	491
Kailan A. und Lipkin L. , Über die Veresterungsgeschwindigkeit der Nitrobenzoesäuren in Glyzerin	501
Müller A. und Sauerwald A. , Neue Synthese des 1, 6-Dibrom- <i>n</i> -hexans und seine Einwirkung auf <i>p</i> -Toluolsulfamid	521
Kailan A. und Blumenstock A. , Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Stearolaktons mit alkoholischer Lauge	529
Kailan A. und Olbrich L. , Über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen durch Luft	537
Dischendorfer O. , Über <i>o</i> -Nitrobenzaldi- β -naphthol	543
Müller W. J. , Über das anodische Verhalten und die Passivität des Nickels. (Mit 2 Textfiguren)	559
Früschel N. und Bomberg P. , Zur Darstellung des Protocatechualdehyds und des Vanillins	571
Schmid L. und Ludwig E. , Über zwei sterinähnliche Körper aus <i>Asclepias syriaca</i> , II.	577
Pongratz A. , Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XIII. Mitteilung)	585
Zinke A., Gorbach G. und Schimka O. , Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XIV. Mitteilung)	593
Kohn M. und Karlin H. , Dibrom- <i>o</i> -Anisidin und Tribrom- <i>o</i> -Anisidin. XXVIII. Mitteilung über Bromphenole	599
Kohn M. und Karlin H. , Eine molekulare Umlagerung bei der Darstellung des Tribrom- <i>o</i> -Anisidin aus <i>o</i> -Nitroanisol. XXIX. Mitteilung über Bromphenole	613

Über die Chlorhydrinbildung in Glycerin und Glykol und die Veresterung der Monooxy- und der 2, 5 und 2,6-Dioxybenzoesäuren sowie der Phenyllessigsäure in Glycerin

Von

Anton Kailan und Ernst Goitein

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1927)

I. Versuchsanordnung bei der Veresterung mit Chlorwasserstoff als Katalysator und bei der Chlorhydrinbildung.

Die Bereitung¹ des wasserfreien und des wasserhaltigen Glycerins sowie der glyzerinischen Salzsäure geschah in der gleichen Weise wie bei den früher mitgeteilten Versuchen über Esterbildung in Glycerin.² Es kann daher auf das dort Gesagte verwiesen werden.

Titriert wurde mit nach Ostwald's Vorschrift bereiteten etwa 0.1 norm. Barytlaugen, deren Normalitäten unter N neben der Nummer jeder Versuchsreihe angegeben sind. Als Indikator ist Phenolphthalein bekanntlich zur Titration der Meta- und Paraoxybenzoesäure unbrauchbar. Es wurde deshalb ebenso wie bei der Messung der Veresterungsgeschwindigkeit dieser Säuren von A. Kailan³ Rosolsäure (alkoholische 0.5%ige Lösung) verwendet. Die Titration der Metaoxybenzoesäure und ganz besonders der Paraoxybenzoesäure erfordert zur Erzielung eines möglichst deutlichen Farbumschlages⁴ einen ziemlich großen Zusatz von Rosolsäure. Aus diesem Grunde wurden etwa 10 cm³ Wasser stets mit der gleichen Menge Indikator versetzt und bis zu einem bestimmten Farbenton titriert, hierauf die glyzerinische Lösung der eingewogenen Säure zugesetzt und bis zu demselben Farbenton titriert. Die Salizylsäure läßt sich bekanntlich auch mit Phenolphthalein gut titrieren. Trotzdem wurde auch bei den Versuchen über die Veresterung der Salizylsäure Rosolsäure verwendet, denn der Glycerinester der Salizylsäure reagiert ebenso wie der Äthylester⁵ gegen

¹ Sämtliche Versuche wurden von Ernst Goitein ausgeführt.

² Vgl. Rec. trav. chim., 41, 592 (1922); 43, 512 (1924); Wien. Akad. Ber. II b, 133, 485 (1924); Monatshefte für Chemie, 45, 485 (1924).

³ Wien. Akad. Ber., 116, II b, 55 (1907).

⁴ Bei der Metaoxybenzoesäure kann ein sehr scharfer Farbumschlag erzielt werden, nicht aber bei der Paraoxybenzoesäure.

⁵ Wien. Akad. Ber., 116, II b, 55 (1907).

Phenolphthalein sauer. Eine mit Phenolphthalein versetzte ätherische Lösung des ersteren Esters gab erst nach Zusatz von 30 Tropfen 0.08466 norm. Barytlauge einen nicht deutlichen Farbumschlag in Rosa, während bei der mit Rosolsäure versetzten Probe nach Zusatz von 2 Tropfen deutliche Rosafärbung auftrat.

Die Konzentration des Indikators wurde so gewählt, daß, bevor die rote Farbe der alkalischen Lösung auftrat, die gelbe der sauren noch nicht ganz verblaßt war. Bei der Phenylelessigsäure wurde Phenolphthalein als Indikator verwendet.

Während der Versuchsdauer befanden sich die Lösungen in gedämpften, mit eingeschliffenen Stopfen versehenen Kölbchen in einem auf 25.0° eingestellten Ostwald'schen Thermostaten mit Schaufelrührwerk. Die erste Titration wurde bei jeder Versuchsreihe kurze Zeit nach dem Einhängen in den Thermostaten gemacht und diente bloß zur Kontrolle des aus den Einzeltitrationen der Salzsäure und organischen Säure berechneten Verbrauches. Es ergab sich zumeist gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert. Unter der Annahme, daß sich die Dichte des Reaktionsgemisches im Verlaufe der Reaktion nicht merklich ändert, wurde immer nur bei dem Kontrollversuch die mit einem kleinen Pyknometer¹ — neben der Nummer jeder Versuchsreihe ist unter *P* das Gewicht des im Pyknometer enthaltenen Reaktionsgemisches angegeben — dem Reaktionskolben entnommene Probe gewogen und so die Konzentrationen der organischen Säure und der Salzsäure berechnet. Bei den weiteren Bestimmungen wurde der Pyknometerinhalt ohne vorherige Wägung in ein mit Wasser beschicktes Gefäß entleert und titriert. Für die Berechnung der Volumkonzentrationen wurden als Dichten der Chlorwasserstoff und organische Säure enthaltenden glyzerinischen Lösungen bei ursprünglich 0, 0.7, beziehungsweise 1.3 Molen Wasser pro Liter $d_{4^{25}}^{25} = 1.260, 1.257$, beziehungsweise 1.255 angenommen.²

In den folgenden Tabellen bedeuten *t* die Zeiten in Stunden, die seit dem Zusatze der glyzerinischen Salzsäure zu der glyzerinischen Lösung der organischen Säure bis zum Ausgießen des Pyknometerinhaltes in Wasser verflossen sind. Unter *a*, *c* und *w*₀ sind die Konzentrationen der organischen Säure, der Salzsäure und des Wassers im Reaktionsgemisch in Molen pro Liter zur Zeit *t* = 0 verzeichnet. *A* und *C* ist der berechnete Verbrauch an Barytlauge für die im Pyknometer enthaltene organische Säure, beziehungsweise Salzsäure zur Zeit *t* = 0. Unter *A*—*X* findet sich die zur Zeit *t* für die im Pyknometer enthaltene organische Säure verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Barytlauge. Die *k*-Werte sind die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen mit Brigg'schen Logarithmen berechneten Koeffizienten. Unter Berücksichtigung des Gewichtes jeder Einzelbestimmung [*p* = *t*² (*A*—*X*)²] wurden bei jeder Versuchsreihe die Mittelwerte *k*_m der *k* und des im Mittel während der Reaktion entstandenen Wassers berechnet. Der Wert des letzteren, zu *w*₀ addiert, ist unter *w*_m zugegeben. Die *k* ber. schließlich sind die nach den später mitzuteilenden Formeln ermittelten Konstanten.

Zur Überprüfung der Arbeitsmethode wurde die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure mit glyzerinischer Salzsäure

¹ Bei der Phenylelessigsäure wurden die dem Reaktionskolben entnommenen Proben in ein Wägegias auf einer Hornwage, die in demselben Arbeitsraum aufgestellt war, eingewogen, weil sich dies bei der großen Reaktionsgeschwindigkeit als vorteilhafter erwies. In den Tabellen sind die *C*, *A* und *A*—*X* auf 5 g bezogen.

² Vgl. Wien. Akad. Ber., 135, II b, 65 (1926).

gemessen. Es wurde $\frac{k_m}{c} = 0.0365$ für $w_m = 0.034$ erhalten, was mit dem von K. Heidrich¹ gefundenen Werte $\frac{k_m}{c} = 0.0371$ für $w_m = 0.041$ hinreichend übereinstimmt.

II. Vergleichsversuch mit Benzoesäure.

Nr. 1. $P = 6.601$, $N = 0.09368$

$c = 0.3344$ $C = 18.74$

$a = 0.0983$ $A = 5.51$

$w_0 = 0$

t	$A-X$	k
0.68	5.44	—
25.10	2.76	0.0120
41.50	1.63	0.0128
43.21	1.63	0.0122
48.55	1.46	0.0119
66.77	0.88	0.0119

$k_m = 0.0122$

$\frac{k_m}{c} = 0.0365$

$w_m = 0.034$

III. Die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbildung.

A. In Glycerin.

1. Bei Anwesenheit einer organischen Säure, beziehungsweise deren Ester.

a) In Gegenwart von Salizylsäure, beziehungsweise Salizylsäureglyzerinester.

Die Salizylsäure zeigt selbst in absolut glyzerinischen Lösungen eine so geringe Veresterungsgeschwindigkeit, daß daneben die Chlorhydrinbildung nicht vernachlässigt werden darf.

Da die Volhard'sche Methode wegen der Farbreaktion der Salizylsäure mit Ferrisalzen hier zur Chlorbestimmung nicht geeignet ist, wurden zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Chlorhydrinbildung (k') in den Tabellen Nr. 21 und 19 einige Gewichtsanalysen gemacht. Die k' wurden nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen mit natürlichen Logarithmen berechnet. Die so erhaltenen Werte sind in den Tabellen 2 und 3 wieder gegeben.

Dabei ist unter $C-X'$ der Verbrauch an Barytlauge für die zur Zeit t noch vorhandene Salzsäure angeführt.

¹ Rec. trav. chim., 41, 592 (1922).

Nr. 2.				Nr. 3.			
$c = 0.3388$	$C = 16.61$	$c = 0.6582$	$C = 31.82$				
$a = 0.0978$	$A = 4.79$	$a = 0.0968$	$A = 4.68$				
$w_0 = 0$				$w_0 = 0$			
t	$A-X$	$C-X'$	$k' \cdot 10^5$	t	$A-X$	$C-X'$	$k' \cdot 10^5$
0.43	4.79	16.61	—	139.6	2.28	31.57	5.66
240.0	2.51	16.41	5.05	186.6	1.69	31.54	4.74
384.7	1.72	16.33	4.42	211.0	1.56	31.49	4.94
455.4	1.39	16.17	5.90	259.0	1.20	31.39	5.25
$k'_m = 5.26 \cdot 10^{-5}$				$k'_m = 5.10 \cdot 10^{-5}$			
$c_m = 0.3302,$		$w_m = 0.032$		$c_m = 0.6547,$		$w_m = 0.032$	

Man kann also die Konstante der Chlorhydrinbildung in Glyzerin, das 0.03 Mole Wasser und 0.1 Mol Salizylsäure oder dessen Glyzerinester im Liter enthält, zu rund $5 \cdot 10^{-5}$ annehmen. Demnach beträgt die infolge dieser Reaktion an den $A-X$ anzubringende Korrektur $5 \cdot 10^{-5} C t \text{ cm}^3$. Die korrigierten $A-X$ sind in den Tabellen unter korr. $A-X$ angeführt. Die korr. c_m bedeuten die Konzentration der im Mittel seit Versuchsbeginn bis zur Zeit t vorhandenen Salzsäure. Die auf ähnliche Weise wie die k_m und w_m berechneten Mittelwerte der korr. c_m sind unter c_M , die der korrigierten k unter k_m korr. angeführt.

Geringer Wasserzusatz hebt, wie die Versuchsreihen Nr. 26 und 29 zeigen, die Chlorhydrinbildung praktisch ganz auf.

Der Wert $k' = 5 \cdot 10^{-5}$ darf nicht ohne weiteres zur Korrektur der $A-X$ bei jeder anderen langsam veresternden Säure verwendet werden, da, wie die weiter unten wiedergegebenen Versuche zeigen, die Konstante der Chlorhydrinbildung bei Abwesenheit organischer Säuren einen kleineren Wert hat. Indessen ist aus den Versuchen¹ über die Veresterungsgeschwindigkeit der Nitrobenzoesäuren in Glyzerin zu ersehen, daß k' bei Gegenwart dieser Säure denselben Wert $5 \cdot 10^{-5}$ hat. Der nachstehend mitgeteilte Versuch über die Chlorhydrinbildung bei Gegenwart von Anthranilsäure bestätigt diesen Wert von k' . Auch die 2,5- und 2,6-Dioxybenzoesäuren scheinen die Chlorhydrinbildung in ähnlicher Weise zu beschleunigen. Es wurden daher in der vorliegenden Untersuchung die korrigierten $A-X$ -Werte durchwegs mit $k' \cdot 10^{-5}$ berechnet. Bei den Versuchsreihen über die Veresterung organischer Säuren sind die $A-X$ mit Sternchen versehen, wo der auf die Salzsäure entfallende Laugenverbrauch aus der gravimetrischen Chlorbestimmung berechnet wurde.

¹ Wien. Akad. Ber., 136, II b (1927) im Drucke.

b) C

2. B

 $k'_m =$ $k'_m =$ Übers
Wien.
auf 5 g

b) Chlorhydrinbildung in Gegenwart von Anthranilsäure.

Nr. 4. $N = 0.09775$

$c = 0.4032$

$C = 16.37$

$c' = 0.3019$

$C' = 12.25$

$a = 0.1013$

$w_0 = 0$

$k'_m = 4.5 \cdot 10^{-5}$

$k' \cdot 10^5$

$c'_M = 0.2975$

$w_m = 0.004$

0

$C-X'$

12.25

12.15

11.87

170.0

721.5

4.8

4.4

2. Bei Abwesenheit einer organischen Säure, beziehungsweise deren Ester

a) In ursprünglich absolutem Glyzerin.

Nr. 5.

Nr. 6.

$P = 5.036, N = 0.08243$

$P = 5.073, N = 0.08243$

$c = 0.1764$

$w_0 = 0$

$c = 0.3157$

$w_0 = 0$

t

$C-X'$

$k' \cdot 10^5$

t

$C-X'$

$k' \cdot 10^5$

0

8.55

$—$

0

15.42

$—$

674.9

8.40

2.63

667.2

15.15

2.66

1680

8.27

1.99

1654

14.79

2.52

3312

7.94

2.24

3358

13.92

3.05

4034

7.69

2.69

4079

13.85

2.63

$k'_m = 2.41 \cdot 10^{-5}$

$k'_m \text{ ber.} = 2.82 \cdot 10^{-5}$

$k'_m = 2.77 \cdot 10^{-5}$

$k'_m \text{ ber.} = 2.48 \cdot 10^{-5}$

$w_m = 0.007$

$c_M = 0.1692$

$w_m = 0.015$

$c = 0.3010$

Nr. 7.

Nr. 8.

$P = 3.840, N = 0.09368$

$P = 3.741, N = 0.09368$

$c = 0.6452$

$w_0 = 0$

$c = 0.3295$

$w_0 = 0$

t

$C-X'$

$k' \cdot 10^5$

t

$C-X'$

$k' \cdot 10^5$

0

21.00

$—$

0

10.45

$—$

2177

19.82

2.66

985

10.10

3.46

3240

19.63

2.08

1968

9.85

3.01

4204

19.57

1.68

3409

9.56

2.61

4961

18.58

2.47

4125

9.33

2.75

$k'_m = 2.14 \cdot 10^{-5}$

$k'_m \text{ ber.} = 2.10 \cdot 10^{-5}$

$k'_m = 2.76 \cdot 10^{-5}$

$k'_m \text{ ber.} = 2.48 \cdot 10^{-5}$

$w_m = 0.027$

$c_M = 0.6183$

$w_m = 0.015$

$c_M = 0.3146$

¹ c' , C' und $C'-X'$ beziehen sich auf die »freie Salzsäure«, d. h. auf den Überschuß der Salzsäure über die Anthranilsäure, beziehungsweise deren Ester. Vgl. Wien. Akad. Ber., II b, 115, 799 (1906). $C'-X'$ wurde gravimetrisch bestimmt und auf 5 g bezogen.

Nr. 2.				Nr. 3.			
$c = 0.3388$		$C = 16.61$		$c = 0.6582$		$C = 31.82$	
$a = 0.0978$		$A = 4.79$		$a = 0.0968$		$A = 4.68$	
$w_0 = 0$				$w_0 = 0$			
t	$A-X$	$C-X'$	$k' \cdot 10^5$	t	$A-X$	$C-X'$	$k' \cdot 10^5$
0.43	4.79	16.61	—	139.6	2.28	31.57	5.66
240.0	2.51	16.41	5.05	186.6	1.69	31.54	4.74
384.7	1.72	16.33	4.42	211.0	1.56	31.49	4.94
455.4	1.39	16.17	5.90	259.0	1.20	31.39	5.25
$k'_m = 5.26 \cdot 10^{-5}$				$k'_m = 5.10 \cdot 10^{-5}$			
$c_m = 0.3302$,		$w_m = 0.032$		$c_m = 0.6547$,		$w_m = 0.032$	

Man kann also die Konstante der Chlorhydrinbildung in Glyzerin, das 0.03 Mole Wasser und 0.1 Mol Salizylsäure oder dessen Glyzerinester im Liter enthält, zu rund $5 \cdot 10^{-5}$ annehmen. Demnach beträgt die infolge dieser Reaktion an den $A-X$ anzubringende Korrektur $5 \cdot 10^{-5} C t \text{ cm}^3$. Die korrigierten $A-X$ sind in den Tabellen unter korr. $A-X$ angeführt. Die korr. c_m bedeuten die Konzentration der im Mittel seit Versuchsbeginn bis zur Zeit t vorhandenen Salzsäure. Die auf ähnliche Weise wie die k_m und w_m berechneten Mittelwerte der korr. c_m sind unter c_M , die der korrigierten k unter k_m korr. angeführt.

Geringer Wasserzusatz hebt, wie die Versuchsreihen Nr. 26 und 29 zeigen, die Chlorhydrinbildung praktisch ganz auf.

Der Wert $k' = 5 \cdot 10^{-5}$ darf nicht ohne weiteres zur Korrektur der $A-X$ bei jeder anderen langsam veresternden Säure verwendet werden, da, wie die weiter unten wiedergegebenen Versuche zeigen, die Konstante der Chlorhydrinbildung bei Abwesenheit organischer Säuren einen kleineren Wert hat. Indessen ist aus den Versuchen¹ über die Veresterungsgeschwindigkeit der Nitrobenzoesäuren in Glyzerin zu ersehen, daß k' bei Gegenwart dieser Säure denselben Wert $5 \cdot 10^{-5}$ hat. Der nachstehend mitgeteilte Versuch über die Chlorhydrinbildung bei Gegenwart von Anthranilsäure bestätigt diesen Wert von k' . Auch die 2,5- und 2,6-Dioxybenzoesäuren scheinen die Chlorhydrinbildung in ähnlicher Weise zu beschleunigen. Es wurden daher in der vorliegenden Untersuchung die korrigierten $A-X$ -Werte durchwegs mit $k' \cdot 10^{-5}$ berechnet. Bei den Versuchsreihen über die Veresterung organischer Säuren sind die $A-X$ mit Sternchen versehen, wo der auf die Salzsäure entfallende Laugenverbrauch aus der gravimetrischen Chlorbestimmung berechnet wurde.

¹ Wien. Akad. Ber., 136, II b (1927) im Drucke.

b) Chlorhydrinbildung in Gegenwart von Anthranilsäure.

Nr. 4. $N = 0.09775$

$c = 0.4032$

$C = 16.37$

$c' = 0.3019$

$C' = 12.25$

$a = 0.1013$

$w_0 = 0$

$k'_m = 4.5 \cdot 10^{-5}$

k'_{105}

t

$C-X'$

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

12.25

12.15

11.87

$k'_m = 4.5 \cdot 10^{-5}$

$w_m = 0.004$

$c'_M = 0.2975$

2. Bei Abwesenheit einer organischen Säure, beziehungsweise deren Ester

a) In ursprünglich absolutem Glyzerin.

Nr. 5.

Nr. 6.

$P = 5.036, N = 0.08243$

$P = 5.073, N = 0.08243$

$c = 0.1764$

$w_0 = 0$

$c = 0.3157$

$w_0 = 0$

t

$C-X'$

k'_{105}

t

$C-X'$

k'_{105}

0

8.55

$—$

0

15.42

$—$

674.9

8.40

2.63

667.2

15.15

2.66

1680

8.27

1.99

1654

14.79

2.52

3312

7.94

2.24

3358

13.92

3.05

4034

7.69

2.69

4079

13.85

2.63

$k'_m = 2.41 \cdot 10^{-5}$

$k'_m \text{ ber.} = 2.82 \cdot 10^{-5}$

$k'_m = 2.77 \cdot 10^{-5}$

$k'_m \text{ ber.} = 2.48 \cdot 10^{-5}$

$w_m = 0.007$

$c_M = 0.1692$

$w_m = 0.015$

$c = 0.3010$

Nr. 7.

Nr. 8.

$P = 3.840, N = 0.09368$

$P = 3.741, N = 0.09368$

$c = 0.6452$

$w_0 = 0$

$c = 0.3295$

$w_0 = 0$

t

$C-X'$

k'_{105}

t

$C-X'$

k'_{105}

0

21.00

$—$

0

10.45

$—$

2177

19.82

2.66

985

10.10

3.46

3240

19.63

2.08

1968

9.85

3.01

4204

19.57

1.68

3409

9.56

2.61

4961

18.58

2.47

4125

9.33

2.75

$k'_m = 2.14 \cdot 10^{-5}$

$k'_m \text{ ber.} = 2.10 \cdot 10^{-5}$

$k'_m = 2.76 \cdot 10^{-5}$

$k'_m \text{ ber.} = 2.48 \cdot 10^{-5}$

$w_m = 0.027$

$c_M = 0.6183$

$w_m = 0.015$

$c_M = 0.3146$

¹ c' , C' und $C'-X'$ beziehen sich auf die »freie Salzsäure«, d. h. auf den Überschuß der Salzsäure über die Anthranilsäure, beziehungsweise deren Ester. Vgl. Wien. Akad. Ber., II b, 115, 799 (1906). $C'-X'$ wurde gravimetrisch bestimmt und auf 5 g bezogen.

Nr. 9.

$$P = 5.062, N = 0.09775$$

$$c = 0.5029$$

$$w_0 = 0$$

$$t = 0$$

$$C-X^1$$

$$k' \cdot 10^5$$

$$0$$

$$20.67$$

$$—$$

$$242.5$$

$$20.56$$

$$2.20$$

$$479.3$$

$$20.38$$

$$2.95$$

$$k'_m = 2.80 \cdot 10^{-5}$$

$$k'_m \text{ ber.} = 3.02 \cdot 10^{-5}$$

$$w_m = 0.003$$

$$c_M = 0.4998$$

b) In ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin.

Nr. 10.

Nr. 11.

$$P = 3.741, N = 0.09368$$

$$P = 3.224, N = 0.09368$$

$$c = 0.5351$$

$$w_0 = 0.662$$

$$c = 0.6536$$

$$w_0 = 1.374$$

$$t$$

$$C-X^1$$

$$k' \cdot 10^5$$

$$t$$

$$C-X^1$$

$$k' \cdot 10^5$$

$$0$$

$$17.01$$

$$—$$

$$0$$

$$17.93$$

$$—$$

$$2136$$

$$17.05$$

$$—$$

$$2036$$

$$17.89$$

$$0.11$$

$$3150$$

$$16.98$$

$$—$$

$$4153$$

$$17.83$$

$$0.13$$

$$4155$$

$$16.85$$

$$0.23$$

$$5834$$

$$17.78$$

$$0.14$$

$$5844$$

$$16.75$$

$$0.26$$

$$7235$$

$$17.75$$

$$0.14$$

$$7230$$

$$16.70$$

$$0.25$$

$$k'_m = 2.5 \cdot 10^{-6}$$

$$w_m = 0.666$$

$$k'_m = 1.4 \cdot 10^{-6}$$

$$w_m = 1.377$$

$$c_M = 0.5309$$

$$c_M = 0.6508$$

Ordnet man die Mittelwerte der k' der Versuche in ursprünglich absolutem Glyzerin nach steigenden Werten von c_M , so erhält man:

für $w_m = 0.003$ bis 0.027

c_M	0.1692	0.3010	0.3146	0.4998	0.6183
$k'_m \cdot 10^5$	2.41	2.77	2.76	2.80	2.14
$w_m \cdot 10^3$	7	15	15	3	27

Mittelwerte:

mit

ohne Nr. 7

$$k'_m \cdot 10^5 \dots\dots 2.58$$

$$2.68$$

$$w_m \cdot 10^3 \dots\dots 13$$

$$10$$

Für $w_m = 0.666$ und $c_M = 0.5309$ ist $k'_m \cdot 10^5 = 0.25$; für $w_m = 1.377$ und $c_M = 0.6508$ ist $k'_m \cdot 10^5 = 0.14$.

Wie man sieht, verläuft die Chlorhydrinbildung in wasserarmem Glyzerin wenigstens annähernd monomolekular, wahrscheinlich auch in wasserreicherem Glyzerin. Da aber hier nur je eine

In dieser Versuchsreihe wurde das zweite und dritte C—X' gravimetrisch bestimmt und auf die obige Barytlauge umgerechnet.

Versuchsreihe mit sehr geringem Umsatze vorliegt, ist dies nicht mit Sicherheit festzustellen. Der verzögernde Einfluß des Wassers auf die Chlorhydrinbildung ist auffallend groß, da schon $\frac{2}{3}$ Mole Wasser die Konstanten auf den zehnten Teil erniedrigen. Salizylsäure, Anthranilsäure und *o*-Nitrobenzoesäure scheinen, wie schon erwähnt, in gleicher Weise beschleunigend auf die Chlorhydrinbildung zu wirken.¹

Unter der Voraussetzung, daß der Reaktionsverlauf monomolekular bleibt, folgt zwischen $c = 0.16$ und 0.65 und $w = 0.004$ und 1.4 für Stunden, 25° und natürliche Logarithmen

$$k' = \frac{1}{31250 + 607800 w - 81240 w^2}$$

B. In Glykol² bei Abwesenheit einer organischen Säure, beziehungsweise deren Ester.

$$N = 0.08468$$

Nr. 12

Nr. 13

$$c = 0.1906$$

$$w_0 = 0$$

$$c = 0.4711$$

$$w_0 = 0$$

t

$C-X^3$

$k' \cdot 10^5$

t

$C-X'$

$k' \cdot 10^5$

0

10.15

—

0

25.08

—

1584

9.93

1.38

1586

24.63

1.14

3528

9.72

1.23

3528

24.18

1.03

4258

23.964

1.07

$$k_m = 1.25 \cdot 10^{-5}$$

$$w_m = 0.004$$

$$k'_m = 1.05 \cdot 10^{-5}$$

$$w_m = 0.009$$

$$cM = 0.1869$$

$$cM = 0.4619$$

Nr. 14.

$$c = 0.6526, w_0 = 0$$

0

34.74

—

1584

33.90

1.54

3528

33.30

1.20

4258

32.884

1.29

$$k'_m = 1.26 \cdot 10^{-4}$$

$$w_m = 0.015$$

$$cM = 0.6373$$

¹ Schon C. F. Boehringer & Söhne ließen sich den Zusatz von 1—2% bis höchstens 30% einer »organischen Carbonsäure« als Katalysator für die Bildung von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und gasförmiger oder wäßriger Salzsäure patentieren. D. R. P. Kl. 12^o, Nr. 197308/9 vom 20. Nov. 1906 [16. April 1908]; Chem. Zentralblatt, I, 1655 (1908).

² Das Glykol war das von K. Melkus bei seinen Versuchen über »Esterbildung in Glykol« verwendete. Wien. Akad. Ber., II 6, 136, 9 (1927); Monatshefte für Chemie, 48, 9.

³ Auf 5 g bezogen. Ebenso in den folgenden Tabellen.

⁴ Dieser Wert wurde gravimetrisch bestimmt.

Nr. 15			Nr. 16		
$c = 0.7365$	$w_0 = 0.602$	$c = 0.6648$	$w_0 = 1.270$		
$\frac{t}{C-X}$	$k' \cdot 10^5$	$\frac{t}{C-X}$	$k' \cdot 10^5$		
0	39.21	0	35.39		
1584	38.82	1584	35.18		
3528	38.23	3528	35.99		
$k'_m = 7.05 \cdot 10^{-6}$	$w_m = 0.610$	$k'_m = 3.3 \cdot 10^{-6}$	$w_m = 1.273$		
$c_M = 0.7282$		$c_M = 0.6613$			

Ordnet man die Mittelwerte der k' der Versuche in ursprünglich absolutem Glykol nach steigenden Werten von c_M , so erhält man:

Für $w = 0.004$ bis 0.013 .

c_M	0.1869	0.4568	0.6410
$k'_m \cdot 10^5$	1.25	1.05	1.26
$w_m \cdot 10^3$	4	9	15

Mittelwerte:

$$k'_m \cdot 10^5 = 1.19$$

$$w_m \cdot 10^3 = 9.0$$

Für $w = 0.610$ und $c = 0.7282$ ist $k' \cdot 10^5 = 0.705$.

Für $w = 1.273$ und $c = 0.6613$ ist $k' \cdot 10^5 = 0.33$.

Die Chlorhydrinbildung verläuft in sehr wasserarmem Glykol proportional der Salzsäurekonzentration, somit monomolekular.

Unter der Voraussetzung, daß dies auch noch für wasserreicheres Glykol zutrifft, erhält man zwischen den Grenzen $c = 0.18$ bis 0.74 und $w = 0.004$ bis 1.4 für Stunden, natürliche Logarithmen und 25°

$$k' = \frac{1}{83.800 + 23.820 w + 116.800 w^2}$$

Dagegen wird, wie A. Kailan und K. Melkus¹ kürzlich zeigen konnten, auch die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbildung in Glykol durch die Anwesenheit organischer Säuren, beziehungsweise deren Ester stark vergrößert, so daß sich in Anwesenheit von Salizylsäure, beziehungsweise deren Glykolester die monomolekulare Konstante der Chlorhydrinbildung für 25° , Stunden und natürliche Logarithmen ebenso wie in ursprünglich absolutem Glyzerin auch in ursprünglich absolutem Glykol zu $5 \cdot 10^{-5}$ ergibt.

C. Vergleich der Geschwindigkeit der Chloräthylbildung mit der der Chlorhydrinbildung in Glyzerin und Glykol.

In der nachstehenden Zusammenstellung werden die für 25° , Stunden und natürliche Logarithmen geltenden monomolekularen

¹ Wien. Akad. Ber., II b, 136, 9 (1927).

Konstanten, die A. Kailan¹ für die Veresterungsgeschwindigkeit von $\frac{2}{3}$ -normalem Chlorwasserstoff in absolutem und wasserreicherem Äthylalkohol mit und ohne organische Säuren, beziehungsweise deren Äthylester gefunden hat, mit den hier für die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbildung in Glyzerin und Glykol, aber durchwegs ohne organische Säuren, beziehungsweise deren Ester ermittelten Konstanten verglichen.

Medium	w	0·013	0·030	0·733	1·346
Äthylalkohol	$k \cdot 10^5$	6·77	6·74	2·44	0·98
	Verhältnis	1	0·997	0·360	0·144
Glykol	$k \cdot 10^5$	1·19	1·18	0·596	0·305
	Verhältnis	1	0·994	0·501	0·257
Glyzerin	$k \cdot 10^5$	2·55	2·03	0·231	0·142
	Verhältnis	1	0·794	0·090	0·056

Der Wassereinfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit der Salzsäure ist, wie zu erwarten war, in Glykol wesentlich kleiner als in Äthylalkohol. In Glyzerin ist er dagegen, was sehr auffällt, nicht nur nicht kleiner als im letzteren, sondern etwa dreimal größer. Wegen des geringen Umsatzes sind allerdings gerade diese Werte sehr unsicher, doch übersteigt die Abweichung wohl die Versuchsfehler.

IV. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Salicylsäure.

Die verwendete Säure erwies sich als rein. Ihr Schmelzpunkt war 159° ; 0·2342 g Salizylsäure erforderten zur Neutralisation $20\cdot01\text{ cm}^3$ 0·08468 normaler Barytlauge (ber. $19\cdot97\text{ cm}^3$).

A. Versuche in ursprünglich absolutem Glyzerin.

Nr. 17, $P = 5\cdot411$, $N = 0\cdot08468$

$c = 0\cdot1733$, $a = 0\cdot1033$, $C = 8\cdot79$, $A = 5\cdot24$

	A-X	$k' \cdot 10^6$	A-X	c_m	$k' \cdot 10^5$	$\frac{k}{c_m} \cdot 10^6$
			korr.	korr.	korr.	korr.
0·28	5·21	—	—	—	—	—
194·6	4·10	547	4·19	0·1723	499	290
340·3	3·39	556	3·54	0·1717	500	291
576·0	2·56	540	2·81	0·1707	470	275
768·0	1·90	574	2·24	0·1699	481	283
1105·0	1·10	613	1·59	0·1684	469	278
$k_m = 567 \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_m}{c} = 327 \cdot 10^{-5}$		$k_{mkorr.} = 480 \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_m}{c_m} \text{ korr.} = 282 \cdot 10^{-5}$		
	$c_m = 0\cdot1703$	$w_m = 0\cdot029$	$\frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 290 \cdot 10^{-5}$			

¹ Wien. Akad. Ber., II b, 116, 454 (1907).

Nr. 18. $P = 5.036$, $N = 0.08468$. $c = 0.3467$ $a = 0.1049$ $C = 16.37$ $A = 4.95$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. c_m	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
0.31	4.93	—	—	—	—	—
119.9	3.64	111	3.74	0.3458	102	294
219.0	2.85	110	3.03	0.3450	97	282
338.2	1.93	121	2.21	0.3438	104	301
411.0	1.53	124	1.87	0.3432	103	300
454.5	1.29	129	1.66	0.3428	104	305
532.4	0.99	131	1.43	0.3422	101	296
2399	2.02	—	0.02	—	—	—

$$k_m = 121 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 350 \cdot 10^{-5} \quad c_m = 0.3436$$

$$k_m = 102 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c_m} \text{ korr.} = 297 \cdot 10^{-5} \quad n_m = 0.032$$

$$\frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 288 \cdot 10^{-5}$$

Nr. 19. $P = 5.158$, $N = 0.08468$ $c = 0.6582$ $a = 0.0968$ $C = 31.82$ $A = 4.68$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. c_m	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
0.28	4.67	—	—	—	—	—
90.97	3.08	200	3.22	0.6567	178	272
139.6	2.28	224	2.50	0.6558	195	297
186.6	1.69	237	1.99	0.6552	199	304
211.0	1.56	226	1.90	0.6547	186	283
259.0	1.20	228	1.61	0.6536	179	274
1201	1.95	—	0.04	—	—	—

$$k_m = 224 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 340 \cdot 10^{-5} \quad c_m = 0.6552$$

$$k_m \text{ korr.} = 188 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c_m} \text{ korr.} = 287 \cdot 10^{-5} \quad n_m = 0.029$$

$$\frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 290 \cdot 10^{-5}$$

Nr. 20. $P = 3.236$, $N = 0.08243$. $c = 0.1762$ $a = 0.0982$ $C = 5.49$ $A = 3.06$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. c_m	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^{-5}$
0.26	3.06	—	—	—	—	—
143.0	2.54	56.6	2.58	0.1756	51.8	295

(Zu Nr. 20.)

korr.	korr.	korr.	korr.	korr.	korr.	korr.
t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$A-X$	c_m	$k \cdot 10^5$	$\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
239.2	2.22	58.2	2.29	0.1750	52.6	301
334.9	2.00	55.2	2.09	0.1747	49.5	283
478.5	1.66	55.5	1.79	0.1740	48.7	280
655.3	1.29	57.3	1.47	0.1734	48.6	280
868.5	0.90	61.1	1.14	0.1724	49.4	286

$$k_m = 576 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 327 \cdot 10^{-5} \quad c_M = 0.1734$$

$$k_m \text{ korr.} = 496 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} \text{ korr.} = 286 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 0.024$$

$$\frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 293 \cdot 10^{-5}$$

Nr. 21. $P = 5.092$, $N = 0.08243$.

$$c = 0.3388 \quad a = 0.0978 \quad C = 16.61 \quad A = 4.79$$

			korr.	korr.	korr.	korr.
	A—X	k.10 ⁵	A—X	c _m	k.10 ⁵	$\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
0.43	4.79	—	—	—	—	—
73.37	3.92	119	3.98	0.3382	110	324
180.0	2.92	119	3.07	0.3372	107	318
240.0	2.51	117	2.71	0.3368	103	306
360.5	1.64	129	1.94	0.3358	109	324
384.7	1.72	116	2.04	0.3356	96	287
455.4	1.39	118	1.77	0.3349	95	283

$$k_m = 119 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 352 \cdot 10^{-5} \quad c_M = 0.3362$$

$$k_m \text{ korr.} = 102 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} \text{ korr.} = 304 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 0.028$$

$$\frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 291 \cdot 10^{-5}$$

Nr. 22. $P = 5.076$, $N = 0.08243$.

$$c = 0.1975 \quad a = 0.1010 \quad C = 9.65 \quad A = 4.94$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$A-X$	c_m	$k \cdot 10^5$	$\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
0.43	4.89	—	—	—	—	—
123.3	4.03	71.7	4.09	0.1969	66.5	338
242.3	3.37	68.6	3.49	0.1962	62.3	317
407.2	2.70	64.4	2.90	0.1954	56.8	291

(Zu Nr. 22.)

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. c_m	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
574.5	2.12	64.0	2.40	0.1946	54.6	280
818.0	1.37	68.1	1.77	0.1933	54.5	282
	$k_m = 661 \cdot 10^{-6}$		$\frac{k_m}{c} = 335 \cdot 10^{-5}$	$c_M = 0.1948$		
	$k_m \text{ korr.} = 567 \cdot 10^{-6}$		$\frac{k_m}{c_M} \text{ korr.} = 291 \cdot 10^{-5}$	$w_m = 0.025$		
		$\frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 292 \cdot 10^{-5}$				

Nr. 23. $P = 4.045$, $N = 0.09368$. $c = 0.6487$ $a = 0.0881$ $C = 22.24$ $A = 3.02$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. c_m	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
0.53	2.97	—	—	—	—	—
89.71	1.95	212	2.05	0.6472	187	290
119.2	1.69	212	1.82	0.6466	185	285
137.5	1.51	219	1.66	0.6463	189	292
167.7	1.30	218	1.49	0.6458	183	283
193.3	1.19	209	1.41	0.6453	171	265
210.2	1.02	224	1.25	0.6450	182	283

$k_m = 216 \cdot 10^{-5}$	$\frac{k_m}{c} = 333 \cdot 10^{-5}$	$c_m = 0.6460$
$k_m \text{ korr.} = 182 \cdot 10^{-5}$	$\frac{k_m}{cM} \text{ korr.} = 282 \cdot 10^{-5}$	$w_m = 0.024$
$\frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 293 \cdot 10^{-5}$		

Nr. 24. $P = 6.090$, $N = 0.09368$. $c = 0.3109$ $a = 0.0914$ $C = 16.05$ $A = 4.72$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. c_m	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k_m}{c} \cdot 10^5$	korr. ¹ $k_1 \cdot 10^5$	korr. ¹ $\frac{k_{1m}}{c} \cdot 10^5$
0.2	4.75	—	—	—	—	—	—	—
90.6	3.81	103	3.88	0.3102	94.0	303	97.2	314
145.6	3.36	101	3.48	0.3097	90.9	293	92.9	300
168.2	3.16	104	3.30	0.3096	92.4	298	94.2	304
186.1	2.98	107	3.13	0.3094	95.9	310	97.5	315
259.3	2.46	109	2.67	0.3088	95.4	309	96.6	313
330.0	2.12	105	2.39	0.3084	89.6	290	90.5	293
354.0	2.03	104	2.31	0.3082	87.7	284	88.5	287

$k_m = 105 \cdot 10^{-5}$	$\frac{k_m}{c} = 338 \cdot 10^{-5}$	$c_m = 0.3089$
$k_m \text{ korr.} = 91.8 \cdot 10^{-5}$	$\frac{k_m}{cM} \text{ korr.} = 297 \cdot 10^{-5}$	$w_m = 0.020$
$k_m \text{ korr.} = 93.2 \cdot 10^{-5}$	$\frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 295 \cdot 10^{-5}$	$\frac{k_{1m}}{cM} \text{ korr.} = 302 \cdot 10^{-5}$

1 Von $t_1 = 0.2$, $A-X_1 = 4.75$ ab gerechnet.

B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

$$w_m = 0.682 \text{ bis } 0.700.$$

Nr. 25.

Nr. 26.

$$P = 5.389 \quad N = 0.08468$$

$$P = 4.937 \quad N = 0.08468$$

$$c = 0.1810 \quad a = 0.0978$$

$$c = 0.3134 \quad a = 0.0983$$

$$w_0 = 0.658$$

$$w_0 = 0.675$$

$$C = 9.16 \quad A = 4.95$$

$$C = 14.53 \quad A = 4.56$$

$$t \quad A-X \quad k \cdot 10^6$$

$$t \quad A-X \quad k \cdot 10^6$$

$$0.35 \quad 4.95 \quad -$$

$$0.34 \quad 4.55 \quad -$$

$$411.3 \quad 3.99 \quad 228$$

$$216.9 \quad 3.69 \quad 424$$

$$767.2 \quad 3.31 \quad 228$$

$$409.6 \quad 3.03 \quad 434$$

$$983.9 \quad 2.80 \quad 252$$

$$597.6 \quad 2.62 \quad 403$$

$$1154 \quad 2.64 \quad 237$$

$$910.2 \quad 1.80 \quad 444$$

$$1490 \quad 2.09 \quad 251$$

$$1247 \quad 1.311 \quad 434$$

$$1946 \quad 1.62 \quad 249$$

$$k_m = 243 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 134 \cdot 10^{-5}$$

$$k_m = 428 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 136 \cdot 10^{-5}$$

$$w_m = 0.682 \quad \frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 134.3 \cdot 10^{-5}$$

$$w_m = 0.700 \quad \frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 132.6 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Nr. 27. } P = 5.154, \quad N = 0.08468.$$

$$c = 0.6620, \quad a = 0.0983, \quad C = 31.98, \quad A = 4.76, \quad w_0 = 0.657.$$

$$t \quad A-X \quad k \cdot 10^6$$

$$0.31 \quad 4.75 \quad -$$

$$170.9 \quad 3.22 \quad 993$$

$$262.0 \quad 2.72 \quad 928$$

$$359.5 \quad 2.15 \quad 960$$

$$479.8 \quad 1.71 \quad 929$$

$$500.8 \quad 1.62 \quad 935$$

$$668.1 \quad 1.17 \quad 912$$

$$k_m = 938 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 142 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 134.0 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 0.686.$$

$$w_m = 1.359 \text{ bis } 1.380.$$

Nr. 28.

Nr. 29.

$$P = 5.353 \quad N = 0.08468$$

$$P = 4.994 \quad N = 0.08468$$

$$c = 0.1664 \quad a = 0.0935$$

$$c = 0.3194 \quad a = 0.0958$$

$$w_0 = 1.339$$

$$w_0 = 1.356$$

$$C = 8.38 \quad A = 4.71$$

$$C = 15.01 \quad A = 4.50$$

$$t \quad A-X \quad k \cdot 10^6$$

$$t \quad A-X \quad k \cdot 10^6$$

$$0.25 \quad 4.71 \quad -$$

$$0.30 \quad 4.49 \quad -$$

$$478.4 \quad 4.00 \quad 148$$

$$486.9 \quad 3.29 \quad 279$$

1 Nach der gravimetrischen Chlorbestimmung 1.32.

(Zu Nr. 28 und 29.)

t	$A-X$	$k \cdot 10^6$	t	$A-X$	$k \cdot 10^6$
665.6	3.70	158	646.6	2.88	300
995.0	3.34	150	886.7	2.43	302
1148	3.12	156	986.0	2.33	290
1916	2.34	159	1153	2.01	304
2701	1.76	158	1586	1.48	304
$k_m = 156 \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_m}{c} = 939 \cdot 10^{-6}$		$k_m = 298 \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_m}{c} = 933 \cdot 10^{-6}$	
$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 946 \cdot 10^{-6}$	$w_m = 1.360$		$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 938 \cdot 10^{-6}$	$w_m = 1.380$	

Nr. 30, $P = 5.158$, $N = 0.08468$. $c = 0.6372$, $a = 0.0835$, $C = 30.91$, $A = 4.05$, $w_0 = 1.335$.

t	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.42	4.01	—
266.4	2.74	638
357.9	2.35	660
482.2	1.99	640
572.2	1.70	659
739.1	1.39	628
960.9	1.03	619
$k_m = 640 \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_m}{c} = 100 \cdot 10^{-5}$	$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 947 \cdot 10^{-6}$
		$w_m = 1.359$

Ordnet man die Mittelwerte der $\frac{k}{c_m}$ korr. der Versuche in ursprünglich absolutem Glyzerin, beziehungsweise der $\frac{k}{c}$ der Versuche in Glyzerin, das ursprünglich $\frac{2}{3}$, beziehungsweise $\frac{4}{3}$ Mole Wasser pro Liter enthalten hatte, nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so enthält man:

für $w_m = 0.020$ bis 0.032 .

c_M	0.1700	0.1734	0.1948	0.3089	0.3362	0.3436	0.6460	0.6552
$10^5 \frac{k}{c_m} \text{ korr.}$	282	286	291	297	304	297	282	287
$10^3 w_m$	28	24	25	20	28	32	24	29

Mittelwerte:

$$10^5 \frac{k}{c_M} \text{ korr.} = 291, \quad 10^3 w_m = 27;$$

1 Nach der gravimetrischen Chlorbestimmung 2.00.

für $w_m = 0.682$ bis 0.700 :

c	0.1810	0.3134	0.6620	Mittelwerte
$10^5 \frac{k_m}{c}$	134	136	142	137
w_m	0.682	0.700	0.986	0.689

für $w_m = 1.359$ bis 1.380 :

c	0.1664	0.3194	0.6372	Mittelwerte
$10^5 \frac{k_m}{c}$	93.9	93.3	100	95.7
w_m	1.360	1.380	1.359	1.367

Wie man sieht, ist die Veresterungsgeschwindigkeit stets der Salzsäurekonzentration proportional, da die Konstanten unregelmäßig um die angeführten Mittelwerte schwanken. Die Abweichungen bei den äußersten Werten übersteigen nirgends die möglichen Versuchsfehler. Die Proportionalität zwischen Salzsäurekonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit auch in wasserhaltigem Glyzerin steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die bei der Veresterung anderer Säuren durch glyzerinische Salzsäure gemacht worden sind.

C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt des Glyzerins.

Aus den Mittelwerten obiger Zusammenstellung läßt sich folgende Formel für die Abhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Chlorwasserstoffkonzentration des Glyzerins für 25° , Stunden und Brigg'sche Logarithmen ableiten.

$$k = \frac{c}{324.3 + 744.0 w - 186.9 w^{3/2}}$$

Diese Formel gilt zwischen den Grenzen $c = 0.17$ bis 0.66 und $w = 0.02$ und 1.4 . Wie man aus den berechneten Konstanten sieht, gibt sie die Versuche gut wieder.

V. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Metaoxybenzoesäure.

Die verwendete Säure war das Kahlbaum'sche Präparat. Ihr Schmelzpunkt war 199 bis 200° ; 0.1853 g Metaoxybenzoesäure verbrauchten 16.30 cm^3 (berechnet 16.28 cm^3) 0.08243 normaler Barytlauge.

A. Versuche in ursprünglich absolutem Glyzerin.

 $w_m = 0.024$ bis 0.033 .

Nr. 31.

$$\begin{aligned}
 P &= 3.340 & N &= 0.09782 \\
 c &= 0.6507 & a &= 0.0974 \\
 C &= 17.63 & A &= 2.64
 \end{aligned}$$

Nr. 32.

$$\begin{aligned}
 P &= 5.079 & N &= 0.08243 \\
 c &= 0.3484 & a &= 0.929 \\
 C &= 17.04 & A &= 4.54
 \end{aligned}$$

t	$A-X$	k	t	$A-X$	k
0.45	—	—	0.62	4.44	—
2.40	2.19	0.0338	17.28	2.43	0.0157
5.59	1.84	0.0281	19.52	2.16	0.0165
8.07	1.54	0.0290	20.60	2.11	0.0162
25.53	0.47	0.0294	22.25	1.96	0.0164
			24.07	1.82	0.0165
			24.92	1.79	0.0162
			41.80	1.06	0.0151
$\frac{k_m}{c} = 0.0292$			$\frac{k_m}{c} = 0.0161$		
$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0449_s$			$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0448_0$		
$w_m = 0.025$			$w_m = 0.027$		

Nr. 33.

$$\begin{aligned}
 P &= 4.108 & N &= 0.08243 \\
 c &= 0.6062 & a &= 0.0913 \\
 C &= 23.97 & A &= 3.61
 \end{aligned}$$

Nr. 34.

$$\begin{aligned}
 P &= 3.330 & N &= 0.09782 \\
 c &= 0.3661 & a &= 0.0944 \\
 C &= 9.89 & A &= 2.55
 \end{aligned}$$

t	$A-X$	k	t	$A-X$	k
0.55	3.60	—	0.38	2.51	—
5.45	2.56	0.0274	14.80	1.44	0.0168
8.05	2.14	0.0282	18.05	1.27	0.0168
25.08	0.70	0.0284	23.37	1.10	0.0156
27.42	0.58	0.0290	24.35	1.01	0.0165
			38.58	0.61	0.0161
			40.48	0.55	0.0164
$\frac{k_m}{c} = 0.0282$			$\frac{k_m}{c} = 0.0163$		
$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0446$			$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.04448$		
$\frac{k_{1m}}{c} = 0.0465$			$\frac{k_{1m}}{c} = 0.0489$		
$\frac{k_{1m}}{c} = 0.0296$			$w_m = 0.028$		
$w_m = 0.028$			$w_m = 0.030$		

Nr. 35.

$$\begin{aligned}
 P &= 5.032 & N &= 0.09782 \\
 c &= 0.1643 & a &= 0.0943 \\
 C &= 6.71 & A &= 3.85
 \end{aligned}$$

Nr. 36.

$$\begin{aligned}
 P &= 5.417 & N &= 0.08243 \\
 c &= 0.2015 & a &= 0.989 \\
 C &= 10.51 & A &= 5.16
 \end{aligned}$$

1 Von $t_1 = 0.55$, $A-X_1 = 3.60$ ab gerechnet.

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 ⁵
0·35	3·79	—
8·57	3·29	797
24·82	2·51	748
31·93	2·19	768
48·32	1·74	714
55·74	1·49	740

$$k_m = 742 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 0 \cdot 0452$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0 \cdot 04519 \quad w_m = 0 \cdot 023$$

Nr. 37.

$$P = 5 \cdot 030 \quad N = 0 \cdot 09782$$

$$c = 0 \cdot 6640 \quad a = 0 \cdot 0982$$

$$C = 27 \cdot 10 \quad A = 4 \cdot 01$$

<i>t</i>	A—X	<i>k</i>
0·33	3·92	—
5·17	2·90	0·0272
20·00	1·00	0·0302
21·97	0·90	0·0295
24·78	0·73	0·0299
28·43	0·58	0·0295
95·15	— 0·03* ¹	—

$$k_m = 0 \cdot 0295 \quad \frac{k_m}{c} = 0 \cdot 0444$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0 \cdot 04419 \quad w_m = 0 \cdot 033$$

Nr. 39.

$$P = 5 \cdot 087 \quad N = 0 \cdot 09940$$

$$c = 0 \cdot 1721 \quad a = 0 \cdot 1103$$

$$C = 6 \cdot 99 \quad A = 4 \cdot 48$$

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 ⁵
0·25	4·48	—
25·73	2·81	787
41·25	2·16	768
47·64	1·92	772
70·90	1·36	730

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 ⁵
0·28	5·16	—
16·57	3·65	907
39·57	2·29	891
48·90	1·98	851
64·32	1·41	876
67·09	1·36	863
71·37	1·29	844

$$k_m = 868 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 0 \cdot 0431$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0 \cdot 04429 \quad w_m = 0 \cdot 032$$

Nr. 38.

$$P = 5 \cdot 066 \quad N = 0 \cdot 09782$$

$$c = 0 \cdot 2012 \quad a = 0 \cdot 0976$$

$$C = 8 \cdot 27 \quad A = 4 \cdot 01$$

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 ⁵
0·50	3·94	—
16·6	2·77	967
23·34	2·43	932
40·1	1·73	911
40·7	1·42	926
64·5	1·03	915
67·1	0·98	912

$$k_m = 923 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 0 \cdot 0459$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0 \cdot 04448 \quad w_m = 0 \cdot 030$$

Nr. 40.

$$P = 5 \cdot 404 \quad N = 0 \cdot 09782$$

$$c = 0 \cdot 1697 \quad a = 0 \cdot 0967$$

$$C = 7 \cdot 44 \quad A = 4 \cdot 24$$

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 ⁵	<i>k</i> ₁ · 10 ⁵ ²
0·45	4·27	—	—
16·05	3·28	695	734
23·37	2·92	693	720
40·50	2·19	709	724
46·68	2·02	690	703

¹ Unter Berücksichtigung der Chlorhydrinbildung korrigiert. Solche Werte sind auch in den folgenden Tabellen mit * bezeichnet.

² Von *t*₁ = 0·45, A—X₁ = 4·27 ab gerechnet.

(Zu Nr. 39 und 40.)

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$
450·2	0·02*	—	67·02	1·31	761	771
			502·2	— 0·03*	—	—
$k_m = 761 \cdot 10^{-5}$ $\frac{k_m}{c} = 0\cdot0442$			$k_m = 713 \cdot 10^{-5}$ $k_{1m} = 730 \cdot 10^{-5}$			
$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0\cdot04438$ $w_m = 0\cdot031$			$\frac{k_m}{c} = 0\cdot0420$ $\frac{k_{1m}}{c} = 0\cdot0430$			
			$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0\cdot04508$ $w_m = 0\cdot024$			

B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin.

 $w_m = 0\cdot715$ bis $0\cdot720$.

Nr. 41.

$$P = 5\cdot321 \quad N = 0\cdot1115 \quad c = 0\cdot1631 \quad a = 0\cdot0962$$

$$C = 6\cdot19 \quad A = 3\cdot65 \quad w_0 = 0\cdot690$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$
0·35	3·66	—	—
43·6	2·73	289	294
93·3	1·93	296	299
164·8	1·18	298	299
189·5	1·01	294	296
242·1	0·66	307	308

$$k_m = 297 \cdot 10^{-5} \quad k_{1m} = 300 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 0\cdot0182 \quad \frac{k_{1m}}{c} = 0\cdot0184$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0\cdot01857 \quad w_m = 0\cdot720$$

Nr. 42.

$$P = 4\cdot880 \quad N = 0\cdot1115$$

$$c = 0\cdot3235 \quad a = 0\cdot0982$$

$$C = 11\cdot26 \quad A = 3\cdot42$$

$$w_0 = 0\cdot690$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0·38	3·41	—
26·50	2·34	622
49·00	1·74	599
69·18	1·26	627
91·10	0·97	601

Nr. 43.

$$P = 5\cdot328 \quad N = 0\cdot1115$$

$$c = 0\cdot6378 \quad a = 0\cdot0916$$

$$C = 24\cdot24 \quad A = 3\cdot48$$

$$w_0 = 0\cdot687$$

t	$A-X$	k
0·53	3·38	—
9·00	2·69	0·0124
24·47	1·69	0·0128
30·52	1·54	0·0116
47·61	0·97	0·0117

1 Von $t = 0\cdot35$, $A-X_1 = 3\cdot66$ ab gerechnet.

(Zu Nr. 42 und 43.)

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	t	$A-X$	k
137.9	0.52	593	53.28	0.80	0.0120
			251.1	0.05	—
$k_m = 608 \cdot 10^{-5}$	$\frac{k_m}{c} = 0.0188$		$k_m = 0.0120$	$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.01865$	
$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.01857$	$w_m = 0.720$		$k_m/c = 0.0188$	$w_m = 0.715$	

 $w_m = 1.340$ bis 1.354 .

Nr. 44.

$P = 5.266$	$N = 0.1115$
$c = 0.1837$	$a = 0.0997$
$C = 6.91$	$A = 3.75$

 $w_0 = 1.325$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.40	3.77	—
45.83	2.93	234
96.88	2.26	227
165.8	1.60	223
211.4	1.28	221
240.6	1.11	220

$$k_m = 223 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 0.0121$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0124_8 \quad w_m = 1.354$$

Nr. 45.

$P = 4.909$	$N = 0.1115$
$c = 0.2831$	$a = 0.0975$
$C = 9.93$	$A = 3.42$

 $w_0 = 1.309$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$ ¹
0.42	3.48	—	—
42.75	2.44	343	—
69.62	1.87	377	—
137.3	1.07	368	—
162.3	0.87	366	—
189.4	0.71	360	—

$$k_m = 365 \cdot 10^{-5} \quad k_{1m} = 374 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.0129 \quad \frac{k_{1m}}{c} = 0.0132$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0125_4 \quad w_m = 1.340$$

Nr. 46.

$$P = 5.226 \quad N = 0.1115 \quad c = 0.6143 \quad a = 0.0988$$

$$C = 22.94 \quad A = 3.69 \quad w_0 = 1.315$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.26	3.64	—
19.33	2.62	769
25.13	2.35	780
41.63	1.76	772
49.15	1.57	755
64.28	1.21	753
72.14	1.05	757

$$k_m = 0.00762 \quad \frac{k_m}{c} = 0.0124 \quad \frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0125_2 \quad w_m = 1.343$$

¹ Von $t = 0.42$, $A-X_1 = 3.48$ ab gerechnet.

Ordnet man die Mittelwerte der k/c der Versuchsreihen in ursprünglich absolutem Glyzerin und in solchem, das etwa $\frac{2}{3}$, beziehungsweise $\frac{4}{3}$ Mole Wasser im Liter enthalten hatte, nach steigenden Werten von c , so erhält man folgende Übersicht:

Für $w_m = 0.024$ bis 0.036 :

c	0.1643	0.1697	0.1721	0.2012	0.2015	0.3484
k_m/c	0.0452	0.0420 ¹	0.0442	0.0459	0.0431	0.0462
w_m	0.023	0.024	0.031	0.030	0.032	0.027
c	0.3661	0.6062	0.6507	0.6640		
k_m/c	0.0446	0.0465 ²	0.0449	0.0444		
w_m	0.030	0.028	0.025	0.033		

Mittelwerte $k_m/c = 0.0447$, $w_m = 0.028$.

Für $w_m = 0.715$ bis 0.720 :

c	0.1631	0.3235	0.6378	Mittelwerte
k_m/c	0.0182 (0.0184) ³	0.0188	0.0188	0.0186
w_m	0.720	0.720	0.715	0.718

Für $w_m = 1.340$ bis 1.354 :

c	0.1837	0.2831	0.6143	Mittelwerte
k_m/c	0.0121	0.0129 (0.0132) ³	0.0124	0.0125
w_m	1.354	1.340	1.343	1.346

Aus obiger Zusammenstellung ist zu ersehen, daß auch bei der Metaoxybenzoesäure für alle drei Wassergehalte zwischen Salzsäurekonzentration und Veresterungsgeschwindigkeit Proportionalität herrscht. Die Konstanten schwanken unregelmäßig um die angeführten Mittelwerte, ohne daß die Abweichungen die möglichen Versuchsfehler übersteigen.

C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt des Glyzerins.

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Metaoxybenzoesäure lassen sich unter Verwendung der Mittelwerte obiger Zusammenstellung als Funktionen des Wassergehalts und der Katalysatorsäurekonzentration des Glyzerins für 25°, Stunden und Brigg'sche Logarithmen wie folgt darstellen:

$$k = \frac{c}{20.99 + 50.53 w - 5.772 w^{3/2}}$$

Diese Formel gilt jedenfalls für $c = 0.16$ bis 0.7 und für $w = 0.02$ bis 1.4 . Wie man aus den berechneten Konstanten sieht, gibt sie die Versuchsergebnisse gut wieder.

¹ Von der ersten Entnahme ab gerechnet 0.0430.

² „ „ „ „ „ „ 0.0489.

³ „ „ „ „ „ „

VI. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Paraoxybenzoesäure.

Die verwendete Säure war das Kahlbaum'sche Präparat, sie schmolz bei 210° ; 0.1351 g verbrauchten 11.89 cm^3 0.08243 norm. Barytlauge (ber. 11.86 cm^3).

A. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

$$w_m = 0.028 \text{ bis } 0.036.$$

Nr. 47.

$$\begin{aligned} P &= 5.402 & N &= 0.08468 \\ c &= 0.01667 & a &= 0.0990 \\ C &= 8.44 & A &= 5.01 \end{aligned}$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.25	5.00	—
30.58	4.26	228
111.5	2.67	244
167.3	2.16	218
220.8	1.67	216
288.2	1.20	215

$$\begin{aligned} k_m &= 222 \cdot 10^{-5} & \frac{k_m}{c} &= 0.0133 \\ \frac{k_m \text{ ber.}}{c} &= 0.0137_0 & w_m &= 0.031 \end{aligned}$$

Nr. 49.

$$\begin{aligned} P &= 5.015 & N &= 0.08468 \\ c &= 0.3389 & a &= 0.1008 \\ C &= 15.93 & A &= 4.74 \end{aligned}$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.40	4.75	—
25.41	3.56	490
47.84	2.77	488
68.17	2.25	475
122.0	1.27	469
655.2	— 0.03*	—

$$\begin{aligned} k_m &= 477 \cdot 10^{-5} & \frac{k_m}{c} &= 0.0141 \\ \frac{k_m \text{ ber.}}{c} &= 0.0137_8 & w_m &= 0.028 \end{aligned}$$

Nr. 48.

$$\begin{aligned} P &= 5.354 & N &= 0.08468 \\ c &= 0.1890 & a &= 0.1074 \\ C &= 9.50 & A &= 5.39 \end{aligned}$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.35	5.40	—
43.43	4.19	252
160.7	2.20	242
209.8	1.64	246
281.8	1.01	258
335.2	0.72	261
1483.0	0.04*	—

$$\begin{aligned} k_m &= 255 \cdot 10^{-5} & \frac{k_m}{c} &= 0.0132 \\ \frac{k_m \text{ ber.}}{c} &= 0.0135_7 & w_m &= 0.036 \end{aligned}$$

Nr. 50.

$$\begin{aligned} P &= 5.156 & N &= 0.08468 \\ c &= 0.6352 & a &= 0.1060 \\ C &= 30.69 & A &= 5.12 \end{aligned}$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.50	5.06	—
8.37	4.37	822
24.30	3.15	868
32.82	2.61	892
48.25	1.90	892
57.13	1.65	861
72.18	1.21	868
341.2	— 0.05*	—

$$\begin{aligned} k_m &= 874 \cdot 10^{-5} & \frac{k_m}{c} &= 0.0138 \\ \frac{k_m \text{ ber.}}{c} &= 0.0137_0 & w_m &= 0.031 \end{aligned}$$

Nr. 51.

$$P = 4.994 \quad N = 0.08468$$

$$c = 0.3267 \quad a = 0.1019$$

$$C = 15.29 \quad A = 4.77$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
1.58	4.68	—
23.08	3.70	478
47.92	2.86	464
77.62	2.11	456
96.12	1.77	448
141.2	1.10	451

$$k_m = 456 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 0.0140$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0137_5 \quad w_m = 0.029$$

Nr. 52.

$$P = 5.161 \quad N = 0.08468$$

$$c = 0.6536 \quad a = 0.1069$$

$$C = 31.61 \quad A = 5.17$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.55	5.14	—
23.43	3.19	895
31.75	2.65	914
51.35	1.73	926
95.63	0.69	915

$$k_m = 914 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 0.0140$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0137_0 \quad w_m = 0.031$$

B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

$$w_m = 0.693 \text{ bis } 0.713.$$

Nr. 53.

$$P = 5.076 \quad N = 0.1115$$

$$c = 0.1644 \quad a = 0.0986$$

$$C = 5.95 \quad A = 3.57$$

$$w_0 = 0.664$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.48	3.49	—
233.9	2.06	102
310.2	1.74	101
407.0	1.46	95.4
454.7	1.27	98.7
503.7	1.11	101

$$k_m = 993 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 604 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 618 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 0.693$$

Nr. 54.

$$P = 4.941 \quad N = 0.1115$$

$$c = 0.2948 \quad a = 0.0965$$

$$C = 10.39 \quad A = 3.40$$

$$w_0 = 0.683$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.58	3.35	—
96.00	2.26	185
146.4	1.84	182
265.9	1.13	180
290.4	1.01	182
342.5	0.86	174

$$k_m = 180 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 611 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 608 \cdot 6 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 0.713$$

Nr. 55.

$$P = 5.004 \quad N = 0.1115$$

$$c = 0.5819 \quad a = 0.0930$$

$$C = 20.77 \quad A = 3.32$$

$$w_0 = 0.664$$

t	$A-X$	k
0.52	3.30	—
49.08	2.21	0.00360
114.5	1.33	0.00347
141.3	0.95	0.00385
190.9	0.65	0.00271
1211	0.04	—

$$k_m = 365 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 627 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 616 \cdot 8 \cdot 10^{-6} \quad w_m = 0.696$$

$$w_m = 1.352 \text{ bis } 1.378.$$

Nr. 56.

Nr. 57.

$P = 6.578$	$N = 0.08468$	$P = 5.104$	$N = 0.08468$
$c = 0.1607$	$a = 0.1097$	$c = 0.3066$	$a = 0.0868$
$C = 9.95$	$A = 6.79$	$C = 14.72$	$A = 4.17$
$w_0 = 1.348$		$w_0 = 1.348$	

t	$A-X$	$k \cdot 10^6$	t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.38	6.75	—	0.38	4.17	—
146.1	5.50	626	90.27	3.18	130
240.1	4.84	613	210.8	2.24	128
430.9	3.62	634	306.8	1.72	125
598.6	2.83	635	428.4	1.24	123
744.7	2.41	604	474.9	1.08	124.
768.0	2.20	637			

$$k_m = 625 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 389 \cdot 10^{-5}$$

$$k_m = 125 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 408 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 400 \cdot 0 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 1.378 \quad \frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 400 \cdot 7 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 1.374$$

Nr. 58.

$P = 5.136$	$N = 0.08468$
$c = 0.6064$	$a = 0.0779$
$C = 29.29$	$A = 3.76$

$$w_0 = 1.326$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.24	3.76	—
117.2	1.86	261
166.1	1.39	260
189.4	1.31	242

(Zu Nr. 58.)

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
237.4	1.02	239
285.7	0.78	239
1482	0.06	—

$$k_m = 248 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 409 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 405 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 1.352$$

Ordnet man die Mittelwerte der $\frac{k}{c}$ der Versuchsreihen in ursprünglich absolutem, beziehungsweise in ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin nach steigenden Werten von c , so erhält man:

Für $w_m = 0.028$ bis 0.033 .

c	0.1667	0.1890	0.3267	0.3389	0.6352	0.6536	Mittelwerte
km/c	0.0133	0.0132	0.0140	0.0141	0.0138	0.0140	0.0137
w_m	0.031	0.036	0.029	0.028	0.031	0.031	0.031

Für $w_m = 0.693$ bis 0.713 .

c	0.1644	0.2948	0.5819	Mittelwerte
km/c	0.00604	0.00611	0.00627	0.00614
w_m	0.693	0.713	0.696	0.701

Für $w_m = 1.351$ bis 1.378 .

c	0.1607	0.3066	0.6064	Mittelwerte
km/c	0.00389	0.00408	0.00409	0.00402
w_m	1.378	1.374	1.352	1.368

Hieraus ist zu ersehen, daß auch die Veresterungsgeschwindigkeit der Paraoxybenzoesäure in absolutem und in wasserhaltigem Glyzerin der Salzsäurekonzentration proportional ist. Die Konstanten weichen von den angeführten Mittelwerten nur wenig ab.

C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt des Glyzerins.

Für die Paraoxybenzoesäure gibt die folgende Formel die Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration des Glyzerins für 25°, Stunden und Brigg'sche Logarithmen zwischen den Grenzen $c = 0.16$ bis 0.7 und $w = 0.02$ bis 1.4 wieder.

$$k = \frac{c}{68.67 + 140.8 w - 7.830 w^{3/2}}$$

VII. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Phenylessigsäure.

Die verwendete Säure war das Kahlbaum'sche Präparat. Sie erwies sich als rein. Die Titration ergab für 0.2612 g Säure einen Verbrauch von 17.25 cm³ 0.1113 normaler Barytlauge (berechnet: 17.25 cm³).

Die Zeit vom Momente, da die Hälfte der glyzerinischen Salzsäure in die Lösung der Phenylessigsäure in Glyzerin eingeflossen war, bis zum Einhängen des Reaktionskolbens in den Thermostaten wurde bei einer Zimmertemperatur von 15° halb, bei höherer Temperatur mit einem entsprechend höheren Bruchteil in Rechnung gezogen.

A. Versuche in ursprünglich absolutem Glyzerin.

$$N = 0.1113.$$

Nr. 59.

$$c = 0.0535 \quad a = 0.0988$$

$$C = 1.91 \quad A = 3.52$$

t	$A-X$	k
0.49	3.07	0.121
1.49	2.30	0.124
2.87	1.59	0.120
3.87	1.19	0.122
4.42	1.13	0.112
25.08	0.03	—

$$k_m = 0.119 \quad k_m/c = 2.22$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 2.289 \quad w_m = 0.028$$

Nr. 61.

$$c = 0.1788 \quad a = 0.0885$$

$$C = 6.38 \quad A = 3.15$$

t	$A-X$	k
0.75	1.51	0.426
1.13	1.06	0.419
1.48	0.86	0.381
1.93	0.49	0.419
2.93	0.24	0.382

$$k_m = 0.407 \quad k_m/c = 2.28$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 2.276 \quad w_m = 0.031$$

Nr. 60.

$$c = 0.0805 \quad a = 0.1009$$

$$C = 2.87 \quad A = 3.60$$

t	$A-X$	k
0.59	2.87	0.167
1.23	2.10	0.190
1.93	1.56	0.188
3.19	1.03	0.170
20.28	0.04	—

$$k_m = 0.180 \quad k_m/c = 2.24$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 2.289 \quad w_m = 0.028$$

Nr. 62.

$$c = 0.3314 \quad a = 0.0956$$

$$C = 11.81 \quad A = 3.41$$

t	$A-X$	k
0.49	1.43	0.770
0.85	0.76	0.767
1.15	0.47	0.748
3.40	-0.03	—

$$k_m = 0.763 \quad k_m/c = 2.30$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 2.263 \quad w_m = 0.034$$

Nr. 63.

$$c = 0.0894 \quad a = 0.1077$$

$$C = 3.19 \quad A = 3.84$$

t	$A-X$	k
0.40	3.02	0.213
0.87	2.53	0.208
1.72	1.73	0.201
2.28	1.37	0.196
22.18	0.07	—

$$k_m = 0.202$$

$$k_m/c = 2.26$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 2.284$$

$$w_m = 0.029$$

Nr. 64.

$$c = 0.1503 \quad a = 0.0965$$

$$C = 5.36 \quad A = 3.44$$

t	$A-X$	k
0.45	2.37	0.360
0.91	1.57	0.374
1.31	1.14	0.366
1.72	0.91	0.336
2.25	0.62	0.331
18.23	0.03	—

$$k_m = 0.352$$

$$k_m/c = 2.34$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 2.276$$

$$w_m = 0.031$$

B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

$$N = 0.1085.$$

Nr. 65.

$$c = 0.1514 \quad a = 0.0916$$

$$C = 5.55 \quad A = 3.36$$

$$w_0 = 0.665$$

t	$A-X$	k
0.45	2.79	0.179
0.96	2.30	0.171
1.86	1.61	0.172
2.51	1.32	0.162
2.99	1.05	0.169
4.12	0.68	0.168
28.25	0.17	—

$$k_m = 0.168$$

$$k_m/c = 1.11$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 1.117$$

$$w_m = 0.692$$

Nr. 66.

$$c = 0.0778 \quad a = 0.110$$

$$C = 2.85 \quad A = 4.03$$

$$w_0 = 0.666$$

t	$A-X$	k	$k_1 + k_2 w^1$
0.60	3.59	0.0837	0.0857
1.46	2.97	0.0908	0.0938
2.60	2.35	0.0901	0.0937
5.07	1.53	0.0829	0.0870
6.17	1.15	0.0883	0.0933
52.18	0.11	—	—

$$k_m = 0.0870$$

$$k_m/c = 1.12$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 1.114$$

$$w_m = 0.696$$

$$k_{1m} + k_{2m} \cdot w = 0.0911; \frac{k_{1m} + k_{2m} \cdot w}{c} = 1.17;$$

$$k_{1m} = 0.0886;$$

$$k_{2m} \cdot w = 0.0025; \frac{k_{1m}}{c} = 1.14; \frac{k_{2m} \cdot w}{c} = 0.03$$

¹ Unter Berücksichtigung der Gegenreaktion berechnet.

Nr. 67.

$c = 0.3573 \quad a = 0.0826$

$C = 13.10 \quad A = 3.03$

$w_0 = 0.667$

km	t	A—X	k
0.65		1.63	0.414
1.02		1.16	0.409
1.75		0.59	0.406
25.23		0.05	—

$k_m = 0.410$

$k_m/c = 1.15$

$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 1.116$

$w_m = 0.693$

Nr. 68.

$c = 0.0472 \quad a = 0.109$

$C = 1.73 \quad A = 3.99$

$w_0 = 0.666$

I	t	A—X	k	k_1^1
0.25		3.88	—	—
1.98		3.15	0.0519	0.0523
4.13		2.46	0.0509	0.0510
5.81		2.02	0.0509	0.0510
6.88		1.78	0.0510	0.0510
9.02		1.40	0.0504	0.0505
48.2		0.11	—	—

$k_m = 0.0509$

$k_m/c = 1.08$

$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 1.115$

$w_m = 0.695$

$k_{1m} = 0.0510, \frac{k_{1m}}{c} = 1.08,$

$w'_m = 0.696$

$w_m = 1.356 \text{ bis } 1.367.$

Nr. 69.

$c = 0.1658 \quad a = 0.0874$

$C = 6.09 \quad A = 3.21$

$w_0 = 1.334$

t	A—X	k
0.84	2.46	0.138
1.74	1.86	0.136
2.07	1.70	0.133
3.29	1.15	0.136
4.17	0.91	0.131

$k_m = 0.134$

$k_m/c = 0.809$

$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.806$

$w_m = 1.358$

Nr. 70.

$c = 0.3072 \quad a = 0.120$

$C = 11.28 \quad A = 4.39$

$w_0 = 1.330$

t	A—X	k
0.57	3.16	0.250
0.95	2.54	0.250
1.50	1.77	0.263
1.75	1.61	0.248
2.23	1.18	0.256
2.76	0.95	0.241
16.28	0.09	—

$k_m = 0.252$

$k_m/c = 0.819$

$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.804$

$w_m = 1.367$

¹ Von $t_1 = 0.25$, $A - X_1 = 3.88$ ab gerechnet.

Nr. 71.

$$c = 0.1283 \quad a = 0.0910$$

$$C = 4.71 \quad A = 3.34$$

$$w_0 = 1.333$$

t	$A-X$	k
0.50	2.90	0.123
1.28	2.38	0.115
2.30	1.91	0.106
2.76	1.65	0.111
4.90	0.99	0.108

$$k_m = 0.110$$

$$k_m/c = 0.855$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.807$$

$$w_m = 1.356$$

Nr. 72.

$$c = 0.0580 \quad a = 0.0934$$

$$C = 2.13 \quad A = 3.43$$

$$w_0 = 1.333$$

t	$A-X$	k
2.78	2.55	0.0463
4.40	2.18	0.0447
7.32	1.60	0.0452
8.35	1.41	0.0462
9.01	1.32	0.0460
78.03	0.06	—

$$k_m = 0.0457$$

$$k_m/c = 0.787$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.807$$

$$w_m = 1.357$$

Nr. 73.

$$c = 0.0817 \quad a = 0.0980$$

$$C = 3.00 \quad A = 3.60$$

$$w_0 = 1.329$$

t	$A-X$	k
0.54	3.30	0.0700
3.42	2.18	0.0637
5.29	1.68	0.0626
6.12	1.51	0.0617
7.25	1.25	0.0634

$$k_m = 0.0628$$

$$k_m/c = 0.769$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.807$$

$$w_m = 1.356$$

Ordnet man die Mittelwerte der k/c der Versuchsreihen in ursprünglich abfolutem, beziehungsweise in ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin nach steigenden Werten von c , so erhält man:

Für $w_m = 0.028$ bis 0.034 .

c	0.0535	0.0805	0.0894	0.1503	0.1788	0.3314	Mittelwerte
k_m/c	2.22	2.24	2.26	2.34	2.28	2.30	2.28
w_m	0.028	0.028	0.029	0.031	0.031	0.034	0.030

Für $w_m = 0.692$ bis 0.696 .

c	0.0472	0.0778	0.1514	0.3573	Mittelwerte
km/c	1.08	1.12	1.11	1.15	1.11 ₅
w_m	0.695	0.696	0.692	0.693	0.694

Für $w_m = 1.356$ bis 1.367 .

c	0.0580	0.0817	0.1283	0.1658	0.3072
km/c	0.787	0.769	0.855	0.802	0.819
w_m	1.357	1.356	1.356	1.358	1.367

Mittelwerte $km/c = 0.806$, $w_m = 1.359$.

Wie man sieht, ist die Reaktionsgeschwindigkeit durchwegs der Salzsäurekonzentration proportional. Die Konstanten schwanken unregelmäßig um die angeführten Mittelwerte, ohne daß die Abweichungen die möglichen Versuchsfehler überschreiten.

C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt des Glyzerins.

Aus den oben angeführten Mittelwerten läßt sich die folgende Formel für die Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration des Glyzerins für 25°, Stunden und Brigg'sche Logarithmen ableiten.

$$k = \frac{c}{0.4123 + 0.9200 w - 0.2663 w^{3/2}}.$$

Die Formel gilt für die Werte $c = 0.05$ bis 0.3 und $w = 0.02$ bis 1.4 . Wie die berechneten Konstanten zeigen, gibt sie die Versuche gut wieder.

VIII. Die Veresterungsgeschwindigkeit der 2,5-Dioxybenzoesäure in ursprünglich absolutem Glyzerin.

Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisierten und bei 100° getrockneten Säure betrug 198°; 0.2009 g des so gereinigten Präparates verbrauchten mit Rosolsäure als Indikator 13.45 cm³ 0.09775 normaler Barytlauge (ber. 13.35 cm³).

Aus den bei Nr. 74 und 75 ausgeführten gravimetrischen Chlorbestimmungen ergibt sich als Konstante der Chlorhydrinbildung (für natürliche Logarithmen) $3.9 \cdot 10^{-5}$ und $5.0 \cdot 10^{-5}$. Die korrigierten $A-X$ sind durchwegs mit dem letzteren Werte berechnet.

Nr. 74, $N = 0.09775$, $P = 4.918$.

$c = 0.2902$

$C = 11.59$

$a = 0.1029$

$A = 4.11$

korr.

t	$A-X$	$k10^5$	korr. $A-X$	$k10^5$	$k/cm10^5$	k_1^1
0.28	4.15	—	—	—	—	—
54.85	4.11	—	—	—	—	—
245.3	3.88	10.2	4.02 ²	3.9	3.6	5.6
413.3	3.70	11.0	3.94	4.4	15.4	5.4 ₅

Mittelwerte: k_m korr. $10^5 = 4.3$

$\frac{k}{cm}$ korr. $10^5 = 14.9$

$k_1 \cdot 10^5$ korr. $= 5.5 \frac{k_1}{cm}$ korr. $= 19.1$.

$w_m = 0.005$

Nr. 75, $N = 0.09775$, $P = 4.919$.

$c = 0.6514$

$C = 26.01$

$a = 0.0999$

$A = 3.99$

t	$A-X$	$k10^5$	korr. $A-X$	korr. $k10^5$	korr. $k/cm10^5$
0.46	3.95	—	—	—	—
48.43	3.96	—	—	—	—
280.2	3.31	29.0	3.67 ³	13.0	20.0
420.1	2.77	37.8	3.32	19.0	29.5

Mittelwerte: k_m korr. $10^5 = 16.6$

$w_m = 0.013$

k_m/cm korr. $10^5 = 25.7$

Die 2,5-Dioxyboesäure verestert in sehr wasserarmem Glyzerin ungefähr 14 mal langsamer als die Salizylsäure; k/c beträgt im Mittel 0.00022 für $w = 0.009$.

¹ Von $t = 0.28$, $A-X = 4.15$ ab gerechnet.² Nach der gravimetrischen Cl-Bestimmung 3.99, woraus k korr. $= 5.2 \cdot 10^{-5}$ folgt.³ Der gleiche Wert ergab sich nach der gravimetrischen Cl-Bestimmung.

IX. Die Veresterungsgeschwindigkeit der 2, 6-Dioxybenzoesäure in ursprünglich absolutem Glyzerin.

Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisierten Säure betrug 154 bis 155°; 0.2570 g Säure verbrauchten mit Rosolsäure als Indikator 16.99 cm 0.09775 normaler Barytlauge (ber. 17.07 cm³). Aus den gravimetrischen Chlorbestimmungen findet man als Konstante der Chlorhydrinbildung (für natürliche Logarithmen) 5 · 10⁻⁵ (Versuch Nr. 76) und 6 · 10⁻⁵ (Versuch Nr. 77). Es wurde wieder mit 5 · 10⁻⁵ gerechnet.

Nr. 76, $N = 0.09775$, $P = 5.240$.

$$c = 0.3150$$

$$C = 13.40$$

$$a = 0.1035$$

$$A = 4.40$$

$$w_m = 0.004$$

t	$A-X$	$k10^5$	korr. $A-X$	korr. $k10^5$	korr. $k/cm10^5$
0.35	4.35	—	—	—	—
198.00	4.25	7.6	—	—	—
390.0	4.05	9.2	4.311	2.3	7.4

Nr. 77, $N = 0.09775$, $P = 5.240$.

$$c = 0.5930$$

$$C = 25.23$$

$$a = 0.1002$$

$$A = 4.26$$

$$w_m = 0.008$$

t	$A-X$	$k10^5$	korr. $A-X$	korr. $k10^5$	korr. $k/cm10^5$
0.39	4.29	—	—	—	—
392.0	3.54	20.5	4.032	6.1	10.5

Von der überhaupt feststellbaren Abnahme des Säuretiters sind 70 bis 75% durch die Chlorhydrinbildung verursacht. Mit Rücksicht auf die Unsicherheit des Wertes der Geschwindigkeitskonstante der letzteren sind daher die möglichen Fehler bei dem hier für die Konstante der Veresterungsgeschwindigkeit der 2, 6-Dioxybenzoesäure für $w_m = 0.006$ gefundenen $k/c = 9 \cdot 10^{-5}$ sehr groß. So viel wenigstens ist gewiß, daß die beobachtete Abnahme des

¹ Durch gravimetrische Cl-Bestimmung wurde der gleiche Wert erhalten.

² Durch gravimetrische Cl-Bestimmung wurde 4.13 gefunden, woraus sich $k \text{ korr.} = 3.4 \cdot 10^{-5}$ ergibt.

Säuretiters die durch Chlorhydrinbildung allein bewirkte übersteigt, daß somit unter den Versuchsbedingungen eine Veresterung der 2,6-Dioxybenzoesäure stattfindet. Wenn sich nun die Veresterungsgeschwindigkeitskonstante der letzteren Säure als wesentlich — mehr als zweimal — kleiner ergibt als die der 2,5-Dioxybenzoesäure, so war dies zu erwarten, da ja bei der 2,6-Dioxybenzoesäure beide Orthostellungen zur Karboxylgruppe besetzt sind.

X. Vergleich mit der Veresterung in Äthylalkohol und Glykol.

In der nachstehenden Zusammenstellung sind für die Monoxybenzoesäuren und die Phenyllessigsäure für sechstelnormale Chlorwasserstoff- und verschiedene Wasserkonzentrationen die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten — für Brigg'sche Logarithmen, Stunden und 25° — für die Veresterung in Glyzerin mit ihren Verhältniszahlen zu den Konstanten für die Veresterung in Äthylalkohol und Glykol zusammengestellt. Die Indices a , g und γ beziehen sich auf Äthylalkohol, Glyzerin und Glykol. In der Prozentkolonne sind die Konstanten in Prozenten der bei einem mittleren Wassergehalte von 0.030 Molen pro Liter gefundenen angegeben. In den Rubriken v_a , v_g und v_γ sind unter b , beziehungsweise ob die Konstanten der betreffenden Säuren in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäure (b), beziehungsweise Orthooxybenzoesäure (ob) für die gleiche mittlere Wasserkonzentration angeführt.

Dabei wurden für Äthylalkohol aus den von H. Goldschmidt und O. Udby¹ mitgeteilten Versuchen, aus denen sich für $w_m = 0.030$ für $c = 0.1$, beziehungsweise 0.2, $k = 0.764$, beziehungsweise 1.45, für $w_m = 0.43$ für $c = 0.1$, beziehungsweise 0.2 $k = 0.220$, beziehungsweise 0.486 und für $w_m = 0.83$ für $c = 0.1$, beziehungsweise 0.2 $k = 0.117$, beziehungsweise 0.270 ergibt, für $c = \frac{1}{6}$ und $w = 0.030$, 0.065 und 0.733 die k -Werte 1.22, 1.02 und 0.264 intrapoliert.

Für die Oxybenzoesäuren wurden in Äthylalkohol die Werte von A. Kailan,² in Glykol die von A. Kailan und K. Melkus³ benützt, für die Benzoesäure die von A. Kailan und K. Heidrich.⁴

Wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, ist nur bei der Salizylsäure die Konstante der Geschwindigkeit der durch sechstelnormalen Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung schon bei

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 60, 728 (1907).

² Wiener Akad. Ber. IIb, 116, 55 (1907) und für die Benzoesäure ebenda 115, 341 (1906) und 44, 2881 (1911).

³ Wiener Akad. Ber. IIb, 136, 9 (1927).

⁴ Rec. trav. chim. 41, 592 (1922).

Säure	μ_m	$kg\ 10^3$	η_0	$\frac{k_a}{kg}$	$\frac{k_v}{kg}$	θ_a	θ_v	v
Orthoxybenzoesäure	0.030	0.482	100	0.807	1.15	0.0367	0.0701	0.0741
	0.065	0.451	93.5	0.723	1.16	0.0370	0.0726	0.0805
	0.733	0.221	45.9	—	1.17	—	0.0889	0.1107
	1.346	0.161	33.4	—	1.11	—	0.0872	0.1044
Metaoxybenzoesäure	0.030	7.41	100	1.72	1.19	1.20	1.11	1.14
	0.065	6.90	93.0	1.49	1.20	1.17	1.15	1.23
	0.733	3.06	41.3	0.549	1.33	1.16	1.40	1.53
	1.346	2.08	28.1	0.374	1.43	1.23	1.45	1.35
Paraoxybenzoesäure	0.030	2.29	100	1.99	1.32	0.420	0.381	0.351
	0.065	2.15	93.8	1.77	1.31	0.432	0.389	0.383
	0.733	0.997	43.6	0.712	1.29	0.494	0.444	0.499
	1.346	0.678	29.6	0.493	1.39	0.529	0.458	0.440
Phenyllessigsäure	0.030	380	100	3.21	—	115	—	58.4
	0.065	356	93.8	2.86	—	116	—	63.6
	0.733	181	47.6	1.46	—	183	—	90.5
	1.346	132	35.6	—	—	—	—	85.8

einem mittleren Wassergehalte von 0·03, beziehungsweise 0·065 Molen pro Liter in Glyzerin größer als in Äthylalkohol, bei allen anderen hier untersuchten Säuren ist sie dagegen in letzterem Medium bei obigen Wasserkonzentrationen größer — und zwar um 72 bis 221%, beziehungsweise 49 bis 186% — als in Glyzerin. In wasserreicheren Medien ist sie umgekehrt in Glyzerin größer als in Äthylalkohol, so daß sie in letzterem bei 0·73, beziehungsweise 1·35 Molen Wasser pro Liter nur 55 bis 71%, beziehungsweise 37 bis 49% von der in Glyzerin gemessenen beträgt. Nur die Konstante der Phenyllessigsäure ist auch noch bei $w = 0·73$ in Äthylalkohol um 46% höher als in Glyzerin, ähnlich wie dies seinerzeit für die Buttersäure gefunden worden ist und wie bei dieser ist auch in wasserarmen Medien der Quotient zwischen den Geschwindigkeitskonstanten in Äthylalkohol und denen in Glyzerin größer als bei den aromatischen Säuren.

Wie die normale Buttersäure und die Benzoesäure verestern auch die Oxybenzoesäuren in Glykol rascher als in Glyzerin, und zwar mit sechstelnormalem Chlorwasserstoff die erstere um 150 bis 158%, die aromatischen Säuren dagegen nur um 11 bis 45%.

Die verzögernde Wirkung des Wassers ist in Glyzerin etwas größer als im Glykol, außer bei der Salizylsäure, wo sie praktisch gleich ist, und in beiden Medien, wie schon früher gezeigt werden konnte, weit kleiner als in Äthylalkohol. Bei sämtlichen bisher untersuchten Säuren ist sie kleiner als bei der Benzoesäure und größer als bei der Buttersäure und deren Homologen.

Für $c = \frac{1}{6}$ und $w = 0·065$ war das Verhältnis der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure zu denen der drei Oxybenzoesäuren in Äthylalkohol 1:0·037:1·17:0·43, in Glykol 1:0·073:1·15:0·39, in Glyzerin ergibt es sich zu 1:0·081:1·23:0·38.

Die Verhältniszahlen sind also für die beiden letzteren Medien und außer für die Salizylsäure für alle drei Medien ungefähr gleich und verschieben sich mit steigendem Wassergehalte zugunsten der Oxybenzoesäuren wegen der schon erwähnten stärkeren verzögernden Wirkung des Wassers bei der Benzoesäure.

Bei den gleichen Salzsäure- und Wasserkonzentrationen ist das Verhältnis zwischen den Konstanten der Ortho-, Meta- und Paraoxybenzoesäure in Äthylalkohol 1:31·5:11·7, in Glykol 1:15·8:5·4, in Glyzerin 1:15·3:4·8.

Im Verhältnis zu den beiden anderen Oxybenzoesäuren verestert also die Salizylsäure sowohl in Glyzerin als auch in Glykol ungefähr doppelt so rasch wie in Äthylalkohol.

Wo Bestimmungen nach verhältnismäßig langer Versuchsdauer gemacht wurden, ergibt sich, daß die Veresterung eine praktisch vollständige oder, wie bei der Phenyllessigsäure in wasserreicherem Glyzerin, eine fast vollständige ist, so daß die Wiederverseifung des entstandenen Esters vernachlässigt werden kann.

XI. Veresterung ohne Katalysator.

Die Versuche wurden bei der Temperatur von bei Atmosphärendruck siedendem Anilin (im Mittel 183°) ausgeführt, das sich in einem kupfernen Erlenmeyerkolben von 4 l Inhalt mit einem 1 m langen, angesetzten Kupferrohr von 5 cm Durchmesser befand. Das Kupferrohr wurde durch eine kupferne Kühlschlange mit Wasser gekühlt. Die Versuchslösungen wurden in oben verjüngte Eproutetten, die mit Dornansätzen zum Beschweren mit Blei versehen waren, eingeschmolzen und mit Kupferdrähten in das Anilin gehängt.

Die Versuchszeiten wurden vom Augenblick des Einhängens des Röhrchens in das Anilin bis zum Abkühlen unter dem Wasserleitungsstrahl um 20 Minuten verkleinert in Rechnung gestellt, da der Röhrcheninhalt ungefähr so lange braucht bis er die Temperatur von 183° angenommen hat.

In den nachstehenden Tabellen ist die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie in den früheren; $a - \frac{x}{2}$ gibt die während der Reaktionszeit von t Stunden im Mittel vorhanden gewesene Säurekonzentration in Molen pro Liter an; $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ (natürliche Logarithmen), $k_{3/2} = \frac{2}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} \right)$, $k_2 = \frac{1}{at} \frac{x}{a-x}$, d. h. die mono-, sesqui- und bimolekularen Reaktionskonstanten. — Zur Berechnung der Volumina wurde die Dichte des Glyzerins $d \frac{183}{4} = 1.107^1$ benützt und die geringe Änderung der Dichte beim Auflösen von Säuren oder geringen Wassermengen vernachlässigt. Die A und $A-X$ sind auf 5 g bezogen; w_m ist $w_0 + \frac{x}{2}$. Die verwendete Barytlauge war durchwegs 0.09775 normal.

A. Salicylsäure.

Nr. 78, $w_0 = 0$.

t	$a \cdot 10^4 \left(a - \frac{x}{2} \right) 10^4$	$w_m 10^4$	A	$A-X$	$k_1 10^5$	$k_{3/2}$	k_2	
94.75	842	609	232	3.89	1.74	849	0.0360	0.155
87.66	1712	1188	524	7.91	3.07	1080	0.0334	0.106

¹ Rec. trav. chim. 41, 598 (1922).

Nr. 79, $w_0 = 1.89$.

t	$a \cdot 10^4 \left(a - \frac{x}{2}\right) 10^4$		w_m	A	$A-X$	$k_1 10^5$	$k_{3/2}$	k_2
52.0	1893	1493	1.93	8.75	5.5	1056	0.0279	0.0744
111.5	1893	1276	1.95	8.75	3.05	945	0.0286	0.0885

B. Metaoxybenzoesäure.Nr. 80, $w_0 = 0$.

t	$a \cdot 10^4 \left(a - \frac{x}{2}\right) 10^4$	$w_m 10^4$	A	$A-X$	$k_1 10^5$	$k_{3/2}$	k_2
141.3	850	701	1.49	3.93	2.55	306	0.0117
113.0	1764	1398	3.66	8.15	4.77	474	0.0129

Nr. 81, $w_0 = 1.91$.

t	$a \cdot 10^4 \left(a - \frac{x}{2}\right) 10^4$	w_m	A	$A-X$	$k_1 10^5$	$k_{3/2}$	k_2
60.1	2153	1923	1.93	9.95	7.82	401	0.00918
120.5	2153	1758	1.95	9.95	6.30	379	0.00918

C. Paraoxybenzoesäure.Nr. 82, $w_0 = 0$.

t	$a \cdot 10^4 \left(a - \frac{x}{2}\right) 10^4$	$w_m 10^4$	A	$A-X$	$k_1 10^5$	$k_{3/2}$	k_2	
167.6	928	730	198	4.29	2.46	332	0.0126	0.0478
112.0	1686	1350	336	7.79	4.69	453	0.0126	0.0350

Nr. 83, $w_0 = 1.94$.

t	$a \cdot 10^4 \left(a - \frac{x}{2}\right) 10^4$	w_m	A	$A-X$	$k_1 \cdot 10^5$	$k_{3/2}$	k_2
65.4	21.74	1912	1.97	10.05	7.63	421	0.0097
							0.0223

D. Phenyllessigsäure.Nr. 84, $w_0 = 0$.

t	$a \cdot 10^4 \left(a - \frac{x}{2}\right) 10^4$		$w_m 10^4$	A	$A-X$	$k_1 10^4$	$k_{3/2}$	k_2
20.75	757	590	167	3.50	1.96	279	0.118	0.500
23.17	1203	864	339	5.56	2.43	357	0.128	0.462
8.58	1668	1386	282	7.71	5.10	482	0.131	0.357

Nr. 85, $w_0 = 1.86$.

t	$a \cdot 10^4 \left(a - \frac{x}{2} \right) 10^4$	w_m	H	$A-X$	$k_1 10^4$	$k_{3/2}$	k_2	
20.58	1660	1207	1.91	7.67	3.48	384	0.116	0.352
42.0	1660	1054	1.92	7.67	2.07	312	0.108	0.388

Man sieht aus den obigen Tabellen, daß bei allen vier untersuchten Säuren bei gleicher Anfangskonzentration des Wassers mit steigender Säurekonzentration die monomolekularen Konstanten steigen, die bimolekularen sinken und die sesquimolekularen ihren Wert annähernd behalten. Die Reaktion verläuft also wie bei der Benzoesäure¹ und den Fettsäuren² »sesquimolekular«.

Bezüglich des Wassereinflusses liegen die Verhältnisse etwas anders als bei den Fettsäuren. Dort ergab sich bei Gegenwart von rund 2 Molen Wasser pro Liter eine kleine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, während bei den hier untersuchten Säuren eine kleine Verringerung eintritt.

Bildet man die arithmetischen Mittel aus den annähernd gleichen mittleren Wasserkonzentrationen und den dazugehörigen sesquimolekularen Konstanten, so erhält man folgende Übersicht. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für die Buttersäure und die Benzoesäure angegeben.

	Benzoe- säure	Ortho- Oxybenzoesäure	Mela- Oxybenzoesäure	Para- Oxybenzoesäure	Phenyllessig- säure	Butter- säure
W_m	$k_{3/2}$	$k_{3/2}$	$k_{3/2}$	$k_{3/2}$	$k_{3/2}$	$k_{3/2}$
0.03—0.05	0.13	0.0347	0.0123	0.0126	0.126	0.447
1.91—1.97	—	0.0283	0.0092	0.0097	0.112	0.527

Das Verhältnis der $k_{3/2}$ der Benzoesäure zu den $k_{3/2}$ der drei Oxybenzoesäuren ist 1 : 0.267 : 0.095 : 0.097, das der drei letzteren 1 : 0.354 : 0.363. Daß es wesentlich verschieden ist von dem bei der Esterbildung mit Chlorwasserstoff als Katalysator, ist nach den seinerzeitigen Ausführungen über die Selbstveresterung zweibasischer Säuren³ nicht zu verwundern, da bei der letzteren, nicht aber bei der ersteren auch die von den Carboxylsäuren herrührenden Wasserstoffionen in Betracht kommen.

Jedenfalls kann aber die Reihenfolge der Dissoziationskonstanten dieser Säuren in Glyzerin bei 183° nicht die gleiche wie in Wasser von 25° sein, sonst müßte die Geschwindigkeitskon-

¹ L. c.² Monatshefte f. Chemie, 45, 485 (1924). Wien, Akad. Ber. IIb, 133, 485 (1924).³ Zeitschr. f. phys. Chem., 89, 663 (1915).

stante der indirekten Veresterung der Metaoxybenzoesäure größer als die der Benzoesäure und der Paraoxybenzoesäure sein, falls es sich hier, was ja bei der seinerzeitigen¹ Ableitung der Gleichung für »sesquimolekulare« Reaktionen angenommen wurde, im wesentlichen um eine Wasserstoffionenkatalyse handelt.

Zusammenfassung.

Bei 25° wird bei einem Wassergehalte (w) von 0·01 Molen pro Liter die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante für die Chlorhydrinbildung in Glyzerin mehr als doppelt so groß als die für die Glykolchlorhydrinbildung in Äthylenglykol gefunden, bei $w = 1·35$ dagegen das umgekehrte Verhältnis.

Durch Anwesenheit einer organischen Säure, beziehungsweise deren Ester werden die Geschwindigkeitskonstanten in beiden Medien erhöht, und zwar durch 0·1 Mol pro Liter bei $w = 0·03$ auf ungefähr den gleichen Wert.

Die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Geschwindigkeitskonstanten der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der drei Monooxybenzoesäuren und der Phenylelessigsäure sind in absolutem und wasserhaltigem Glyzerin der Katalysatorkonzentration proportional. Die Abhängigkeit dieser bei 25° ermittelten Konstanten vom Wassergehalte wird durch Interpolationsformeln dargestellt.

Ebenso wie in Glykol ist auch in Glyzerin die Veresterungsgeschwindigkeit der Salizylsäure höher als man nach dem in Äthylalkohol ermittelten Verhältnis zu den Veresterungsgeschwindigkeiten der beiden anderen Oxybenzoesäuren erwarten würde.

Das Verhältnis der Konstanten der Benzoesäure zu denen der *o*-, *m*- und *p*-Oxybenzoesäure ist für $c = \frac{1}{6}$ und $w = 0·065$ 1 : 0·081 : 1·23 : 0·38, also ähnlich wie in Glykol und — außer für die Salizylsäure — auch in Äthylalkohol.

Wie die normale Buttersäure und die Benzoesäure verestern auch die Oxybenzoesäuren in Glyzerin langsamer als in Glykol.

Unter den Versuchsbedingungen geht die Reaktion praktisch zu Ende, so daß die Wiederverseifung vernachlässigt werden kann.

Die 2,6-Dioxybenzoesäure verestert mit Chlorwasserstoff als Katalysator mehr als doppelt so langsam wie die 2,5-Dioxybenzoesäure, letztere etwa 14 Mal langsamer als die Salizylsäure.

Bei den Monooxybenzoesäuren und der Phenylelessigsäure verläuft bei 183° die Esterbildung ohne Katalysator ebenso wie bei den übrigen bisher in Glyzerin und den meisten der in Äthylalkohol untersuchten Säuren nach der Gleichung für »sesquimolekulare« Reaktionen. In Glyzerin, das 2 Mole Wasser pro Liter enthält, werden um etwa 20% niedrigere »Konstanten« erhalten als in wasserfreiem, während bei den Fettsäuren ein solcher Wasserzusatz eine kleine Beschleunigung bewirkt.

¹ Wien. Akad. Ber., IIb, 117, 513 (1908).

Bei $w = 0.03-0.05$ ist das Verhältnis der »sesquimolekularen« Konstanten der Benzoesäure, zu denen der drei Oxybenzoesäuren $1 : 0.267 : 0.095 : 0.097$, woraus unter der Voraussetzung, daß es sich hier um eine Wasserstoffionenkatalyse handelt, geschlossen werden muß, daß die Reihenfolge der Dissoziationskonstanten dieser Säuren in Glyzerin bei 183° nicht die gleiche wie in Wasser von 25° sein kann.

Vorliegende Untersuchung ist mit Unterstützung durch die »van't Hoff-Stiftung« ausgeführt worden. Wir sprechen dafür auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1927)

Über die Komplexbildungsfähigkeit des α -Phenylendiamins hat neuerdings W. Hieber¹ Untersuchungen durchgeführt und ist hierbei zu sehr interessanten Ergebnissen gelangt. Unabhängig von diesen hatten wir schon vorher versucht,² festzustellen, in welchem Ausmaße die erstmalig von A. Grün³ ausgesprochene Ansicht zu Recht besteht, daß die Gegenwart des Benzolringes die Fähigkeit aromatischer Diamine zur Komplexbildung herabsetzt.

In der Erwartung, daß Herr Hieber die von uns erhaltenen Verbindungen bereits isoliert haben dürfte und darüber wohl ausführlicher berichten wird, beschränken wir uns darauf, die Bruttoformeln unserer teils in alkoholischer teils in wässriger Lösung erzeugten α -Phenylendiamin-Komplexe anzugeben, welche offenbar An- und Färbungsverbindungen darstellen. Es sind dies:

$\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{Phen.}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 1 \text{ Phen.}$	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{Phen.}$
$\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{ Phen.}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 3 \text{ Phen.}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ Phen.}$
$2 \text{ CoCl}_2 \cdot 3 \text{ Phen.}$	hydrolyt. Hyd.	$\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{ Phen.}$
$2 \text{ CoCl}_2 \cdot 7 \text{ Phen.}$	hydrolyt. Form.	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{ Phen.} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
	$\text{HgCl}_2 \cdot \text{Phen.}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{ Phen.} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
	Phen. = α -Phenylendiamin.	

Hingegen glauben wir, etwas ausführlicher über zwei Verbindungen des Nickels mit aromatischen α -Diaminen berichten zu dürfen, die ganz abweichend von den vorstehend angeführten Salzen zusammengesetzt sind; wir haben sie nach den bisherigen Untersuchungen als Amide der 4-wertigen Nickels aufgefaßt.

Zwei Verbindungen von der Bruttoformeln $\text{NiC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4$ und $\text{NiC}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4$ erhielten wir bei Versuchen über die Einwirkung von wässrigem α -Phenylendiamin, beziehungsweise 1, 3, 4-Toluylendiamin auf ammoniakalische Ni-Salzlösungen. Dabei entstehen in guter Ausbeute die angeführten Verbindungen als bläuviolette amorphe Niederschläge von großer Beständigkeit, unlöslich in organischen

¹ Chem. Ztg. vom 7. April 1924.

² Vorliegende Arbeit bildet einen Teil einer von M. Fürth 1924 begonnenen und im Juli 1926 abgeschlossenen Dissertation.

³ Ber., 43, 1902, 1910.

Die Konstanten der Benzoesäure zu denen der Oxycarbonsäuren verhalten sich wie das Verhältnis der Wassermoleküle zu den Molekülen der Oxycarbonsäuren. Unter der Voraussetzung, dass sich hier um einen Wassermolekülumsatz handelt, schlossen wir, dass diese Reaktion in Glycerin bei 183° nicht die gleiche wie in Wasser von 25° sein kann.

Vorliegende Untersuchung ist mit Unterstützung durch die Hof-Stiftung ausgeführt worden. Wir sprechen dafür auch in dieser Stelle unseren Dank aus.

Durch Anwesenheit einer organischen Säure, beziehungsweise deren Ester, werden die Geschwindigkeitskonstanten in beiden Medien erhöht, und zwar durch 0.1 Mol pro Liter bei $\alpha = 0.03$ auf ungefähr den gleichen Wert.

Die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Geschwindigkeitskonstanten der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der drei Monooxycarbonsäuren und der Phenylacessigsäure sind in absoluten und wasserhaltigem Glycerin der Katalysatorkonzentration proportional. Die Abhängigkeit dieser bei 25° ermittelten Konstanten vom Wassergehalt wird durch Interpolationsformeln dargestellt.

Ebenso wie in Glykol ist auch in Glycerin die Veresterungsgeschwindigkeit der Salizylsäure höher als man nach dem in Äthylalkohol ermittelten Verhältnis zu den Veresterungsgeschwindigkeiten der beiden anderen Oxycarbonsäuren erwarten würde.

Das Verhältnis der Konstanten der Benzoesäure zu denen der *m*- und *p*-Oxycarbonsäure ist für $\alpha = \frac{1}{2}$ und $\alpha = 0.015$ 1 : 0.081 : 0.23 : 0.38, also ähnlich wie in Glykol und außer für die Salizylsäure — auch in Äthylalkohol.

Wie die normale Buttersäure und die Benzoesäure verestern auch die Oxycarbonsäuren in Glycerin langsamer als in Glykol.

Unter den Versuchsbedingungen geht die Reaktion praktisch zu Ende, so dass die Wiederverseifung vernachlässigt werden kann.

Die 2,6-Dioxybenzoesäure verestert mit Chlorwasserstoff als Katalysator mehr als doppelt so langsam wie die 2,5-Dioxybenzoesäure, letztere etwa 14 Mal langsamer als die Salizylsäure.

Bei den Monooxycarbonsäuren und der Phenylacessigsäure verläuft bei 183° die Esterbildung ohne Katalysator ebenso wie bei den übrigen bisher in Glycerin und den meisten der in Äthylalkohol untersuchten Säuren nach der Gleichung für sesquimolekulare Reaktionen. In Glycerin, das 2 Mole Wasser pro Liter enthält, werden um etwa 20% niedrigere Konstanten erhalten als in wasserfreier, während bei den Fettsäuren ein solcher Wasserzusatz eine kleine Beschleunigung bewirkt.

Gedr

Üb

neue
hiebe
diese
Ausn
Rech
arom

Verb
führli
forme
erze
bar

C
C
2
2

bindu
dürfe
zusam
suchu

NiC₁₄
wässe
diami
Ausbe
Niede

und im

Über Verbindungen des Nickels mit *o*-Phenylendiamin und 1, 3, 4-Toluylendiamin

Von

Fritz Feigl und Max Fürth

(Aus dem II. Chem. Institut der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1927)

Über die Komplexbildungsfähigkeit des *o*-Phenylendiamins hat neuerdings W. Hieber¹ Untersuchungen durchgeführt und ist hiebei zu sehr interessanten Ergebnissen gelangt. Unabhängig von diesen hatten wir schon vorher versucht,² festzustellen, in welchem Ausmaße die erstmalig von A. Grün³ ausgesprochene Ansicht zu Recht besteht, daß die Gegenwart des Benzolringes die Fähigkeit aromatischer Diamine zur Kompleksalzbildung herabsetzt.

In der Erwartung, daß Herr Hieber die von uns erhaltenen Verbindungen bereits isoliert haben dürfte und darüber wohl ausführlicher berichten wird, beschränken wir uns darauf, die Bruttoformeln unserer teils in alkoholischer teils in wässriger Lösung erzeugten *o*-Phenylendiamin-Kompleksalze anzugeben, welche offenbar An- und Einlagerungsverbindungen darstellen. Es sind dies:

Co Cl ₂ . 2 Phen.	Ni Cl ₂ . 2 Phen.	Cu Cl ₂ . Phen.
Co Cl ₂ . 4 Phen.	Ni Cl ₂ . 4 Phen.	Cu Cl ₂ . 2 Phen.
2 Co Cl ₂ . 3 Phen.	hellgraue und	Cu Cl ₂ . 4 Phen.
2 Co Cl ₂ . 7 Phen.	violette Form	Cu (NO ₃) ₂ . 2 Phen. H ₂ O
	Hg Cl ₂ . Phen.	Cu SO ₄ . 2 Phen. 2 H ₂ O

Phen. = *o*-Phenylendiamin.

Hingegen glauben wir, etwas ausführlicher über zwei Verbindungen des Nickels mit aromatischen *o*-Diaminen berichten zu dürfen, die ganz abweichend von den vorstehend angeführten Salzen zusammengesetzt sind; wir haben sie nach den bisherigen Untersuchungen als Amide des 4-wertigen Nickels aufgefaßt.

Zwei Verbindungen von den Bruttoformeln NiC₁₂H₁₂N₄ und NiC₁₄H₁₆N₄ erhielten wir bei Versuchen über die Einwirkung von wässrigem *o*-Phenylendiamin, beziehungsweise 1, 3, 4-Toluylendiamin auf amoniakalische Ni-Salzlösungen. Dabei entstehen in guter Ausbeute die angeführten Verbindungen als blauviolette amorphe Niederschläge von großer Beständigkeit, unlöslich in organischen

¹ Chem. Ztg. vom 7. April 1926.

² Vorliegende Arbeit bildet einen Teil einer von M. Fürth 1924 begonnenen und im Juli 1926 approbierten Dissertationsarbeit.

³ Ber., 43, 1062, 1910

Lösungsmitteln, teilweise löslich mit violetter Farbe in Pyridin,¹ Chinolin, Piperidin und Anilin. Von Alkalien werden sie nicht angegriffen, Alkalisulfide geben NiS, in Mineralsäuren und in Eisessig sind sie mit braunroter Farbe leicht löslich und bei Anwesenheit von KJ wird Jod in Freiheit gesetzt. Bei der Auflösung der Ni-Verbindungen in salzsaurer SnCl₂-Lösung tritt eine beträchtliche Verminderung des jodometrischen Wirkungswertes des SnCl₂ gegenüber einer Jodlösung ein. Die Verbindungen besitzen demnach oxydierende Eigenschaften, die ihren Bestandteilen nicht zukommen. Löst man die Ni-Verbindungen in verdünnten Mineralsäuren, so erhält man braune Lösungen; dieselben besitzen gegenüber nunmehr hinzugefügtem KJ oder SnCl₂ keine oxydierende Wirkungen mehr, was bei Bestimmung des Oxydationswertes zu beachten ist.

I. Ni(IV)-*o*-Phenylendiamid.

5 g NiCl₂·6 H₂O wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak bis zur Bildung einer klaren blauen Lösung versetzt und zu einer wässrigen Lösung von 3 g *o*-Phenylendiamin hinzugefügt. Es tritt eine allmähliche Vertiefung der Farbe nach Blauviolett ein, beim Umschütteln trübt sich die Lösung und läßt einen blauvioletten amorphen Niederschlag ausfallen.² Nach 18stündigem Stehen wurde filtriert, mit Wasser auf farbloses Filtrat gewaschen, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther von etwaigen Zersetzungsprodukten des Phenylendiamins befreit. Da die Verbindung sich nicht umkrystallisieren läßt, wurde nach dem Trocknen über CaCl₂ nochmals mit Äther digeriert, um die letzten Reste von Verunreinigungen zu entfernen und nach abermaligem Trocknen zur Analyse gebracht.

Ni-Bestimmung durch Abglühen zu NiO;

C, H, N- » Elementaranalyse.

0.1063 g Substanz gaben 0.0295 g NiO;

4.173 mg » » 8.90 mg CO₂, 1.708 mg H₂O;

3.385 mg » » 6.665 mg CO₂, 1.414 mg H₂O;

1.777 mg » » 0.3205 cm³ N (745 mm, 20°).

Berechnet für Ni[C₆H₄(NH₂)₂]₂: 21.67% Ni, 53.17% C, 4.46% H, 20.69% N.

Gefunden: 21.84% Ni, 52.91, 52.89% C, 4.68, 4.61% H, 20.59% N.

Daß die Verbindung oxydierende Eigenschaften besitzt, wurde bereits erwähnt; führt man dieselben auf eine höhere Wertigkeitsstufe des Nickels zurück, so läßt die Gesamtanalyse noch keine Entscheidung darüber zu, ob das Nickel in der 3- oder 4-wertigen Form vorliegt,

¹ 0.1 g des *o*-Phenylendiaminsalzes lösen sich in 70 g Pyridin.

² Bei der Durchführung desselben Versuches im H-Strome kommt es zu keiner Niederschlagsbildung.

da im ersten Falle durch den Mehrwert von 1 Atom H Analysenzahlen gefordert würden, die den gefundenen innerhalb der Fehlergrenzen entsprechen. Zur Bestimmung der Wertigkeit des Nickels wurden eingewogene Proben in Spitzflaschen in KJ-Lösung suspendiert, Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, mit HCl angesäuert, unter zeitweiligem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen und hierauf das freigemachte Jod mit $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ abtitriert.

Einwage in Gramm	Freigemachtes Jod in Gramm und Verhältnis Ni:J					
	Ber. für Ni (III) Ni:J		Ber. für Ni (IV) Ni:J		Gef. Ni:J	
0·0355	0·0167	1:1	0·0335	1:2	0·0231	1:1·38
0·2029	0·0958	1:1	0·1916	1:2	0·1646	1:1·72
0·1473	0·0695	1:1	0·1391	1:2	0·1091	1:1·57

Die gefundenen Jodmengen sind kleiner, als es 4-wertiges Nickel, jedoch größer, als es 3-wertiges Nickel verlangt; die Ursache hiefür ist, daß einerseits das Jod zum Teil verbraucht wird, indem es Phenylendiamin oxydiert, anderseits, wie schon früher angegeben, bei der Lösung des Nickelsalzes in Säuren Verbindungen entstehen, die keine Oxydationswirkung mehr besitzen. Wenn 3-wertiges Nickel vorläge, dann müßten aus diesen Gründen die gefundenen Jodmengen kleiner sein, als es der Sollwert für Ni (III) verlangt; da sie höher sind, darf jedenfalls auf die 4-Wertigkeit des Nickels geschlossen werden.

Wird als Reduktionsmittel SnCl_2 statt KJ verwendet, dann erfolgt hälftige Oxydation, indem die halbe Menge des der 4-wertigen Nickelverbindung entsprechenden Sauerstoffes zur Oxydation des SnSl_2 und der Rest zur Oxydation von Phenylendiamin verbraucht wird, was sich auch durch die rotbraune Färbung der Lösung zu erkennen gibt; welcher Art die Oxydationsprodukte sind, die auf diese Weise und bei der Zersetzung des Ni-Salzes durch Mineralsäuren entstehen, konnten wir nicht mit Sicherheit feststellen. Vermutlich handelt es sich um phenazinartige Verbindungen mit freien o-ständigen NH_2 -Gruppen, da in eisessigsaurer Lösung mit Phenanthrenchinon Niederschläge erhalten werden.

Einwage in Gramm	zur Rücktitration ver- braucht J in $\text{cm}^3 \frac{n}{10} \text{J}$	Δ in		Ni:J
		$\text{cm}^3 \frac{n}{10} \text{J}$	g J	
0·0595	13·10	2·25	0·02855	1:1·02
0·0552	13·40	1·95	0·02475	1:0·95
0·0589	13·00	2·35	0·02982	1:1·08

In 20 cm^3 salzsaure SnCl_2 -Lösung (entsprechend $15\cdot35\text{ cm}^3$ $n/10\text{ J}$) wurden eingewogene Proben des Ni-Salzes eingetragen, wobei sogleich Lösung erfolgt. Nach 10 Minuten Stehen wurde mit 50 cm^3 Wasser verdünnt und das überschüssige SnCl_2 unter Verwendung von Stärke als Indikator mit $0\cdot1\text{ norm. J}$ -Lösung zurücktitriert. Die Resultate sind aus vorstehender Tabelle zu entnehmen.

II. Ni(IV)-1, 3, 4-Toluylendiamid.

5 g $\text{NiCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ wurden in möglichst wenig Wasser gelöst mit Ammoniak bis zur Bildung einer klaren blauen Lösung versetzt und zu einer wässrigen Lösung von 3 g 1, 3, 4-Toluylendiamin hinzugefügt. Nach 18 Stunden Stehen wurde filtriert, aus dem Filtrate wurde nach 14 Stunden ein weiterer Niederschlag erhalten, der, mit dem zuerst erhaltenen vereinigt, 24 Stunden mit starker NH_3 -Lösung digeriert wurde. Nach Filtration wurde, wie unter I. angegeben, weiter behandelt.

Ni-Bestimmung durch Abglühen zu NiO ;

C-, H-, N-Elementaranalyse.

$0\cdot0495\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot0125\text{ g}$ NiO ;

$2\cdot653\text{ mg}$ „ „ $0\cdot4351\text{ cm}^3\text{ N}$ (741 mm , 20°);

$3\cdot317\text{ mg}$ „ „ $6\cdot858\text{ mg CO}_2$, $1\cdot667\text{ mg H}_2\text{O}$.

Berechnet für $\text{Ni}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2]_2$: $19\cdot63\%$ Ni, $56\cdot21\%$ C, $5\cdot39\%$ H, $18\cdot75\%$ N;

Gefunden: $19\cdot48\%$ Ni, $56\cdot39\%$ C, $5\cdot62\%$ H, $18\cdot63\%$ N.

Eine Bestimmung des Oxydationswertes vorstehender Verbindung mit SnCl_2 und Jod gab ein Verhältnis $\text{Ni}:\text{J} = 1:1\cdot61$.

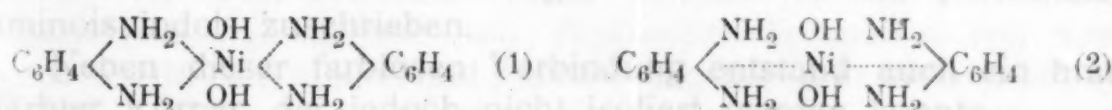
Nach Analyse und Oxydationswert der unter I und II beschriebenen Verbindungen haben wir sie als Amide des 4-wertigen Nickels aufgefaßt. Gegenüber dem Einwand, es könnten imidartige Verbindungen des 2-wertigen Nickels mit *o*-Chinoiniminen vorliegen, die aus den Diaminen unter den Versuchsbedingungen entstanden sein müßten, ist zu bemerken, daß ein *o*-Chinoindimin aus *o*-Phenylendiamin, hergestellt von R. Willstätter und A. Pfannenstiel,¹ als eine außerordentlich unbeständige Verbindung beschrieben worden ist; wir konnten, von der absoluten ätherischen Lösung derselben ausgehend, durch Umsetzung mit Ni-Salzen zu der hier beschriebenen Verbindung nicht gelangen. Beweiskräftiger für die Annahme einer höheren Wertigkeit des Nickels in diesen Verbindungen dürfte der Umstand sein, daß das 1, 8-Naphthylendiamin mit NiCl_2 in ammoniakalischer Lösung gleichfalls einen, allerdings braunen, Cl-freien Niederschlag gibt, aus dessen Analyse zwar keine analoge Zusammensetzung

¹ Ber., 38, 2348 (1905).

sich ableiten ließ, da eine Reindarstellung bisnun nicht gelang, die aber gleichfalls das Nickel in einer höheren Wertigkeitsstufe enthalten muß, da sie aus angesäuerten KJ-Lösungen Jod in Freiheit setzt. Bei diesem Diamin ist jedoch durch die periständigen NH_2 -Gruppen eine Chinoniminform ausgeschlossen.

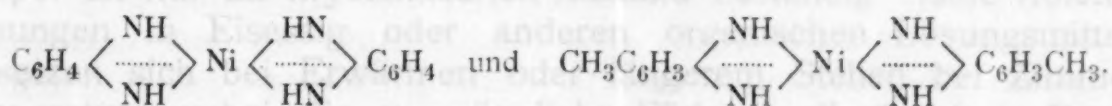
Bemerkenswert bei den vorstehend beschriebenen Verbindungen ist außer der höheren Wertigkeit des Nickels wohl auch das Auftreten der ansonsten basischen *o*-Diamine als Säurereste. Diesbezüglich dürften folgende Beobachtungen erwähnenswert sein. Eine Ni-Amidbildung erfolgt nicht beim Zusammenbringen von wässerigen Ni-Salzlösungen mit wässriger *o*-Phenylendiaminlösung, wenn als Neutralisationsmittel überschüssiges *o*-Phenylendiamin, Pyridin oder eine Aufschwemmung von BaO, ZnO oder MgO verwendet wird. Hingegen tritt sofortige Bildung ein, wenn von einer ammoniakalischen oder einer methylaminhaltigen NiCl_2 -Lösung oder von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in wässriger Suspension ausgegangen wird. Es scheint demnach, daß die Ni-Verbindung, die als Ausgangskörper dienen soll, schon jene Atomgruppen besitzen muß, die eine innermolekulare Neutralisation herbeizuführen imstande sind.

Der Mechanismus einer Ni-Salzbildung mit aromatischen *o*-Diaminen wäre dann unter der Annahme verständlich, daß zunächst Koordination von *o*-Phenylendiamin an $\text{Ni}(\text{OH})_2$ erfolgt; dafür kämen, je nachdem ob die N-Atome oder die C_6H_4 -Gruppen als Liganden wirken, folgende Koordinationsformeln in Betracht:¹



Sowohl nach (1) als auch nach (2) könnte dann die durch die dichte Packung bewirkte räumliche Nähe der OH- und NH_2 -Gruppen den Austritt von H_2O erleichtern.

Sowohl nach den die Entstehung betreffenden Überlegungen als auch nach den Eigenschaften (Beständigkeit, intensive Farbe und Oxydationswert) erscheinen uns für die hier beschriebenen Verbindungen folgende Koordinationsformeln berechtigt:



Sie stehen im Einklang mit der durch die Chemie der komplexen Verbindungen vielfach gewonnenen Erfahrung, daß höhere (und überhaupt anormale Wertigkeit) eines Metalles häufig erst in Komplexsalzen in Erscheinung tritt, zumal eine bereits früher

¹ Beim Ausgehen von ammoniakalischen Ni-Salzlösungen könnten analoge Vorstellungen gelten.

beschriebene Ni(IV)-Verbindung mit Dimethylglyoxim¹ gleichfalls komplexer Natur war.

Das vorliegende experimentelle Material sowie die daran geknüpften Erwägungen sind gewiß noch nicht hinreichend, um über die Konstitution dieser sehr eigenartigen Nickelverbindungen erschöpfende und ganz beweisende Aussagen zu machen; es wäre z. B. denkbar, daß chinoniminartige Verbindungen unter den Bedingungen der Versuche entstehen und durch Salzbildung mit Ni(II) stabilisiert würden. Vielleicht lassen weitere Versuche nähere Einblicke gewinnen.

¹ F. Feigl, Ber., 57, 758, 1924.

Der Mechanismus einer Ni-Salzbildung mit aromatischen Diaminen wäre dann unter der Annahme verständlich, daß zunächst Koordination von o-Phenylendiamin an Ni(OH)₂ erfolgt; dafür könnte es nach dem ob die N-Atome oder die C₆H₄-Gruppen als Liganden wirken, folgende Koordinationsformeln in Betracht:



Sowohl nach (1) als auch nach (2) könnte dann die durch die dichte Packung bewirkte räumliche Nähe der OH- und NH₂-Gruppen den Austritt von H₂O erleichtern.

Sowohl nach den die Existenz betreffenden Überlegungen als auch nach den Eigenschaften (Beständigkeit, intensive Farbe und Oxydationswert) erscheinen uns für die hier beschriebenen Verbindungen folgende Koordinationsformeln berechnungsgemäß zutreffend:

Sie stehen im Einklang mit der durch die Chemie der komplexen Verbindungen vielfach gewonnenen Erfahrung, daß höhere und überhaupt anormale Wertigkeit eines Metalles häufig erst in Komplexsalzen in Erscheinung tritt, zumal eine bereits früher

¹ Beim Ansäuen von ammoniakalischen Ni-Salzlösungen könnten Analoge Vorstellungen gelten.

Die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf *o*-Phthalonitril

(II. Mitteilung)

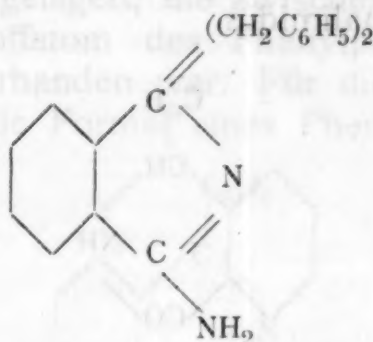
Von

Richard Weiß und Gaspar Schlesinger

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1927)

Durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf *o*-Phthalonitril erhielten Weiß und Freund¹ eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}N_2$,



der sie auf Grund ihrer Umsetzungen die Formel eines 3,3-Dibenzyl-1-aminoisoindols zuschrieben.

Neben dieser farblosen Verbindung entstand auch ein braungefärbter Körper, der jedoch nicht isoliert werden konnte.

Um das Verhalten des *o*-Phthalonitrils gegenüber anderen Grignard'schen Verbindungen zu prüfen, wurde die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids untersucht.

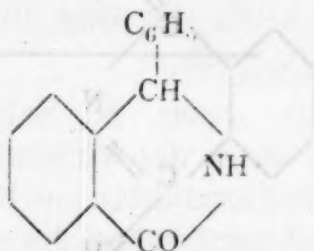
Aus dem Reaktionsgemenge dieser beiden Reagentien wurde in der weiter unten beschriebenen Weise zuerst eine aus Eisessig in dunkelvioletten Krystallen vom Schmelzpunkt 234 bis 236° sich abscheidende Base der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}N_2$ isoliert. Die Farbe der Verbindung gleicht ungefähr der des Krystallvioletts. Der Körper ist nur im krystallisierten Zustand beständig. Seine violetten Lösungen in Eisessig oder anderen organischen Lösungsmitteln zersetzen sich bei Erwärmen oder längerem Stehen bei Zimmertemperatur, wobei die ursprüngliche Färbung allmählich in Braun übergeht. Die zur Sirupkonsistenz eingedickte Eisessigmutterlauge der violetten Base scheidet nach mehrwöchigem Stehen farblose Krystalle ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol bei 164° schmolzen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}O_2N$. Ein Vergleich mit den Schmelzpunkten der bekannten

¹ Weiß und Freund, M. 45, 105.

Substanzen der gleichen Bruttoformel ließ die Identität dieser Verbindung mit dem *o*-Benzoylbenzamid vermuten. Das aus *o*-Benzoylbenzoesäure hergestellte Vergleichspräparat zeigte sich auch in jeder Beziehung mit der von uns erhaltenen Verbindung identisch.

Krystallisiert man das aus der braunen sirupösen Eisessigmutterlauge abgeschiedene Gemenge aus Alkohol, so scheiden sich weiße große Warzen ab, die bei 169° unter Grünwerden schmelzen. Die Analysenresultate liefern für diesen Körper die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_3$.

Um einen Einblick in die Konstitution der dunkelvioletten Verbindung vom Schmelzpunkt 234 bis 236° zu gewinnen, wurde dieselbe mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessiglösung reduziert. Dabei ließ sich eine krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 218 bis 220° isolieren, der nach den Analyseergebnissen die Formel $C_{14}H_{11}ON$ zuerkannt werden mußte. Diese Zusammensetzung und der Schmelzpunkt machten es wahrscheinlich, daß hier das Phenylphthalimidin

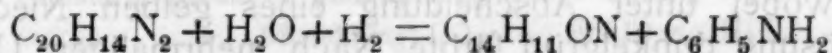


entstanden war. Wir stellten daher nach den Angaben von R. E. Rose aus *o*-Benzoylbenzoesäure das Anhydroxim derselben dar und reduzierten dasselbe zum Phenylphthalimidin. Ein Mischschmelzpunkt mit der von uns durch Reduktion der violetten Base erhaltenen Verbindung zeigte keine Depression. Beide Verbindungen verhielten sich auch beim Erhitzen vollkommen gleich, was später ausführlicher beschrieben werden wird.

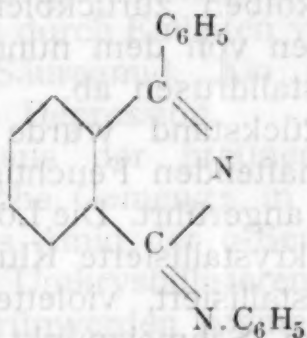
Doch muß erwähnt werden, daß in einer Beziehung zwischen dem Verhalten des aus der *o*-Benzoylbenzoesäure hergestellten Phenylphthalimidins und unserem durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhaltenem Reaktionsprodukt eine Verschiedenheit festgestellt wurde. R. E. Rose berichtet, daß Phenylphthalimidin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Säurechloriden grün gefärbt wird, was wir auch durch eine Nachprüfung an dem nach seinen Angaben hergestellten Produkte bestätigt fanden. Bei der gleichen Behandlung des aus der violetten Base erhaltenen Reaktionsproduktes trat keine Grünfärbung ein, sondern es zeigte sich ein gelber Farbton. Doch glauben wir, daß trotz dieser Verschiedenheit der Farbreaktion der beiden Substanzproben an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist, denn nicht nur Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkt und ihr Verhalten beim Erhitzen sind gleich, sondern auch die Löslichkeit in mehreren Lösungsmitteln: Alkohol, Methylalkohol, Äther, Petroläther, Benzol ließ keinen Unterschied erkennen. Wir

glauben vielmehr, daß die Farbreaktion schon durch geringe Verunreinigungen beeinflusst wird.

Durch die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure wurde also ein Benzolkern und ein Stickstoffatom aus der ursprünglichen Base abgespalten. Man kann annehmen, daß der Prozeß nach der folgenden Gleichung vor sich gegangen ist.



Als Folge der Unfähigkeit der Jodwasserstoffsäure, Kohlenstoffbindungen zu lösen, ergibt sich, daß in der ursprünglichen Base das abgespaltene Anilin durch seinen Stickstoff an das Skelett des Phenylphthalimidins gebunden war. Der Anilrest ist also durch Hydrolyse abgespalten worden und war daher an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, an dem nun im Reduktionsprodukt der Sauerstoff haftet. Die addierten Wasserstoffatome haben sich demnach an die Doppelbindung angelagert, die zwischen dem Stickstoffatom und dem Methankohlenstoffatom des Phenylphthalimidins in der ursprünglichen Base vorhanden war. Für diese Verbindung folgt aus diesen Darlegungen die Formel eines Phenyl-isoindolon-anils



Diese Konstitutionsformel erklärt zwanglos die Farbe der Verbindung als eine Folge der in ihr enthaltenen konjugierten Doppelbindung und das Entstehen des *o*-Benzoylbenzamids, das nach dieser Auffassung bloß als hydrolytisches Spaltungsprodukt bei der Aufarbeitung des Grignard'schen Reaktionsgemenges erscheint. Ein normales Reaktionsprodukt von Phenylmagnesiumbromid und *o*-Phthalonitril müßte die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$ aufweisen. Da die von uns erhaltene Verbindung die Bruttoformel $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$ besitzt, muß sie ihre Entstehung einer Oxydation verdanken.

Zur Feststellung der basischen Eigenschaften der Verbindung versuchten wir die Darstellung seines salzsauren Salzes, das sich jedoch in kurzer Zeit zersetzte. Dagegen konnte das perchlorsaure Salz leicht gefaßt und analysiert werden. Es stellt hellgrüne Nadeln von metallischem Glanz dar und enthält auf 1 Molekül der Base 1 Mol Perchlorsäure.

Da schon eine geringe Abänderung der Versuchsbedingungen auf den Verlauf der Reaktion einen großen Einfluß ausübt, haben wir im folgenden die Versuche genauer beschrieben, als es sonst bei Veröffentlichungen üblich ist.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Experimentelles.

Darstellung des Phenyl-isoindolon-anils.

Zu einer Lösung von 15 g Phthalonitril in absolutem Benzol wurde eine aus 46 g Brombenzol und 7.2 g Magnesium bereitete ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid allmählich zufließen gelassen, wobei unter Abscheidung eines gelben Niederschlages sich die Lösung dunkelgrün färbte. Nach mehrmaligem Umschütteln und Stehenlassen über Nacht erfolgte die Zersetzung durch Zufügen einer gesättigten eiskalten Chlorammonlösung. Hierbei ging die dunkelgrüne Farbe in Braunrot über, und gleichzeitig setzten sich schmutzegraue Massen ab.

Die abgehobene und filtrierte benzolätherische Lösung wurde zwecks Entfernung des Diphenyls und des Lösungsmittels der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei diese Art der Entfernung des Lösungsmittels sich als zweckmäßig erwiesen hat, da beim Abdestillieren des Benzoläthergemenges harzige zähe Massen an der Wandung des Gefäßes zurückbleiben und die Entfernung des Diphenyls verhindern.

Die im Destillationskolben zurückbleibende wässrige Lösung schied nach dem Abfiltrieren von dem nunmehr dunkelgrünen Harz beim Erkalten weiße Krystalldrusen ab.

Der dunkelgrüne Rückstand wurde im Vakuum auf dem Wasserbade von der anhaftenden Feuchtigkeit befreit und hierauf mit wenig kaltem Pyridin angerührt. Die Lösung färbte sich dunkelgrün und schied dunkle, krystallisierte Klumpen aus, die, aus Eisessig oder Aceton umkrystallisiert, violette, metallisch glänzende, schwerlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 234 bis 236° lieferten.

Dieselben Nadeln erhält man, wenn der amorphe Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert wird, aber in noch schlechterer Ausbeute. Aus 33 g *n*-Phthalonitril entstanden 0.6 g Phenyl-isoindolon-anil.

0.1878 g Substanz gaben 0.5823 g CO₂ und 0.0814 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₄N₂: 85.07% C und 5.00% H.

Gef.: 84.56% C, 4.85% H.

0.2095 g Substanz gaben 19.6 cm³ N bei 21° und 748 mm.

Ber. für C₂₀H₁₄N₂: 9.93% N.

Gef.: 10.69% N.

Der bei der Chlorammonzersetzung entstandene Niederschlag färbt sich nach mehrstündigem Digerieren mit Kalilauge am Wasserbad intensiv grün. Das so behandelte Gemenge wurde ebenso aufgearbeitet wie der Rückstand aus der Benzol-Ätherlösung, wobei sich dieselben dunkelvioletten Krystalle isolieren ließen.

Das Eisessigfiltrat des Phenyl-anil-isoindols verliert beim Kochen oder nach längerem Stehen seine dunkelgrüne Farbe und wird braun. Nach Verdampfen des Lösungsmittels am Wasserbad

bleibt eine dunkelbraune sirupöse Masse zurück, die nach mehrwöchigem Stehen von weißen Krystallen durchsetzt war. Die Krystalle, durch Absaugen von dem zähen Öl getrennt und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert, schmolzen bei 164° und erwiesen sich als Amid der Benzoylbenzoesäure.

I. 2·880 mg Substanz gaben 7·930 mg CO_2 und 1·336 mg H_2O .

II. 21·250 mg „ „ 58·060 mg CO_2 „ 9·510 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$: 74·63% C und 4·93% H.

Gef.: I. 75·00% C und 5·19% H.

„ II. 74·52% C „ 5·01% H.

I. 2·901 mg Substanz gaben 0·1705 cm^3 N bei 19° und 740 mm.

II. 6·040 mg „ „ 0·365 cm^3 N „ 16° „ 715 mm.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$: 6·22% N.

Gef.: I. 6·69% N.

„ II. 6·72% N.

Zur Kontrolle stellten wir aus *o*-Benzoylbenzoesäure durch Behandeln mit überschüssigem Thionylchlorid das Chlorid derselben dar und verwandelten es durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in das entsprechende Säureamid. Ein Mischschmelzpunkt beider Substanzen zeigte keine Depression.

Löst man das aus der braunen Eisessigmutterlauge abgeschiedene krystallinische Gemenge in Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten nicht das Amid der *o*-Benzoylbenzoesäure, sondern eine nach wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel bei 169° unter Grünwerden schmelzende, in schönen großen Warzen krystallisierende Substanz aus. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast war nicht möglich, da schon unterhalb des Schmelzpunktes der Kampfermischung Grünfärbung und Undurchsichtigkeit eintrat.

I. 5·665 mg Substanz gaben 13·347 mg CO_2 und 3·035 mg H_2O .

II. 4·150 mg „ „ 9·769 mg CO_2 „ 2·253 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$: 64·58% C und 6·20% H.

Gef.: I. 64·26% C und 6·00% H.

„ II. 64·20% C „ 6·08% H.

5·850 mg Substanz gaben 0·525 cm^3 N bei 21° und 727 mm.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$: 10·77% N.

Gef.: 9·97% N.

Darstellung des perchlorsauren und salzsauren Salzes des Phenylisoindolon-anils.

Zu einer Lösung von 0·02 g des Phenylisoindolon-anils in Aceton wurde eine 20prozentige Lösung von Perchlorsäure hinzugefügt.

Es schieden sich sogleich goldgrün glänzende Nadeln ab, die in Aceton schwer löslich waren.

19·500 mg Substanz gaben 8·055 mg AgCl.

Ber. für $C_{20}H_{15}O_4N_2Cl$: 9·27% Cl.

Gef.: 10·22% Cl.

Das analog dargestellte salzsaure Salz schied sich auch sogleich unter Bildung von langen, dunkelblauen Nadeln ab. Die Lösung bräunte sich aber, und nach längerem Stehen trat unter Dunkelbraunfärbung vollständige Zersetzung ein.

Reduktion des Phenyl-isoindolon-anil.

0·75 g Phenyl-isoindolon-anil wurden in Eisessig gelöst und mit 3 cm³ Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem Phosphor $\frac{3}{4}$ Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Hierbei trat unter Entfärbung Reaktion ein. Die filtrierte Eisessiglösung schied beim Verdünnen mit Wasser einen geringen Niederschlag ab und entfärbte sich auf Zusatz von schwefliger Säure. Beim darauffolgenden Zufügen von Alkali vermehrte sich der Niederschlag und ließ sich mit Äther ausschütteln. Derselbe blieb aus der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung nach Abdampfen des Lösungsmittels als eine bräunliche Masse zurück, die sich aus Benzol in feinen Krystallen abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde die Substanz analysenrein und schmolz im auf 115° vorgewärmten Schwefelsäure- oder Silbernitritbad scharf zwischen 218 bis 220°, wobei die Schmelze eine helle Rosafärbung annahm. In dem von uns zuerst benutzten Roth'schen Schmelzpunktapparat konnten wir überhaupt keinen Schmelzpunkt feststellen. Die Substanz bräunte sich über 200°, war jedoch bei 250° noch nicht geschmolzen.

20·580 mg Substanz gaben 60·320 mg CO₂ und 9·450 mg H₂O.

Ber. für $C_{14}H_{11}ON$: 80·35% C und 5·30% H.

Gef.: 79·94% C, 5·14% H.

6·330 mg Substanz gaben 0·362 cm³ N bei 15° und 715 mm.

Ber. für $C_{14}H_{11}ON$: 6·70% N.

Gef.: 6·38% N.

Zum Vergleich stellten wir nach den Angaben von Robert Eostafieff Rose¹ aus *o*-Benzoylbenzoesäure das Phenyl-1-oxo-3-isoindol-dihydrid-1,2 dar. Die Verbindung zeigte beim Schmelzen das gleiche Verhalten wie die von uns durch Reduktion gewonnene Substanz. Im Roth'schen Apparat war kein Schmelzpunkt zu konstatieren, im vorgewärmten Schwefelsäurebad schmolz die Substanz

¹ Journ. Am. Chem. Soc., 33, 388 bis 391, Univ. of Washington, Dept. of Chem. (C. 1911, I, 1059).

scharf bei 218 bis 220° unter Rosafärbung. Eine Mischung der beiden Körper blieb in einem auf 208° vorgewärmten Schwefelsäurebad auch fest und schmolz bei weiterem Erwärmen scharf bei 218 bis 220°. Es zeigte sich also keine Depression. R. E. Rose berichtet, daß sein Phenylphthalimidin in Alkohol und Methylalkohol leicht löslich, in Äther und Petroläther wenig löslich ist, was wir bei unserer Verbindung auch konstatieren konnten. Außerdem zeigten die beiden Körper eine Übereinstimmung in der charakteristischen Schwerlöslichkeit in Benzol.

Carbonsäureester von Enolen sind hinsichtlich ihrer Veresterungsgeschwindigkeit bisher noch nicht untersucht worden. Die vorliegende Arbeit gilt der Ausfüllung dieser Lücke. Als Enol wählten wir das einfachste, den Vinylalkohol, als Säurekomponente des Esters die Essigsäure. Die Hydrolyse oder Verseifung des Vinylacetats erfolgt nach der Bontogleichung:



Für die Überlassung einer größeren Menge von Vinylacetat dank wir dem Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, und Herrn Dr. R. Maingast in dieser Firma zu Dank verpflichtet.

Das Vinylacetat polymerisiert auch beim Stehenlassen. Zu unseren Messungen haben wir immer frische Proben verwendet, die kurz vorher destilliert wurden und bei 728 mm zwischen 71° und 72° übergingen. Als Destillatrückstand hinterließ eine harzartige Masse der Polymeren. Das monomere Produkt stellt eine leichtbewegliche, charakteristisch riechende Flüssigkeit vor. Der Geruch erinnert an den des Äthylacetats, ist aber etwas stechend und weniger lieblich.

Unsere Messungen haben wir in wässrigem Medium und bei 25° angestellt. Der Reaktionskolben war mit einem Heberrohr ausgestattet, aus welchem die Analysenproben entnommen wurden. Zehnmal in der Minute. Am Kopfe der Tabellen findet sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Molen pro Liter. Die Anfangskonzentration des Esters ist mit a , die Umsatzvariable mit x bezeichnet.

Die beiden ersten Messungen gelten der sauren Verseifung, k_1 ist die monomolekulare, mit gemeinen Logarithmen berechnete Konstante. Zur Analyse wurden 50 cm³ mit Zehntelbaryt und Phenolphthalein titriert.

Die beiden nachstehenden Messungen zeigen die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Salzsäurekonzentration. Es liegt also eine saure Verseifung vor. Für ihre Konstante berechnet sich, wenn man den ersten Werten ein etwas größeres Gewicht zulegt, als Mittel aus beiden Versuchen:

$$k_2 = 0.00813.$$

Schon bei 218 bis 220° unter Rosafärbung. Eine Mischung der beiden Körper blieb in einem auf 208° vorgewärmten Schwefelsäurebad auch fest und schmolz bei weiterem Erwärmen scharf bei 220°. Es zeigte sich also keine Depression. R. E. Rose berichtet, daß sein Phenylisocindolol in Alkohol und Methylalkohol leicht löslich, in Äther und Petroläther wenig löslich ist, was wir bei unserer Verbindung auch konstatieren konnten. Außerdem zeigten die beiden Körper eine Übereinstimmung in der charakteristischen Schmelzpunktschmelze, namentlich in Benzol, und unter Bildung eines Lösungsproduktes, welches sich aber nach und nach in eine braune und schließlich in eine gänzliche Zersetzung ein.

Reduktion des Phenylisocindolol-anil.

0.75 g Phenylisocindolol-anil wurden in Eisessig gelöst und mit 3 cm³ Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem Phosphor $\frac{1}{4}$ Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Hierbei trat unter Erwärung Reaktion ein. Die filtrierte Eisessiglösung schied beim Verdünnen mit Wasser einen geringen Niederschlag ab und entliefte sich auf Zusatz von schwefliger Säure. Beim darauffolgenden Zufügen von Alkali vermehrte sich der Niederschlag und ließ sich mit Äther ausschütteln. Derselbe blieb aus der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung nach Abdampfen des Lösungsmittels als eine bräunliche Masse zurück, die sich aus Benzol in feinen Krystallen abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde die Substanz analysenrein und schmolz im auf 115° vorgewärmten Schwefelsäure- oder Silbernitratbad scharf zwischen 218 bis 220°, wobei die Schmelze eine heftige Rosafärbung annahm. In dem von uns zuerst benutzten Roth'schen Schmelzpunktapparat konnten wir überhaupt keinen Schmelzpunkt feststellen. Die Substanz bräunte sich über 200°, war jedoch bei 250° noch nicht geschmolzen.

20.630 mg Substanz gaben 60.320 mg CO₂ und 9.450 mg H₂O.

Ber. für C₁₄H₁₁ON: 80.35% C und 5.30% H.

Gef.: 79.94% C, 5.44% H.

0.330 mg Substanz gaben 0.362 cm³ N bei 15° und 715 mm.

Ber. für C₁₄H₁₁ON: 6.70% N.

Gef.: 6.38% N.

Zum Vergleich stellten wir nach den Angaben von Robert Eostaff Rose¹ aus o-Benzoylbenzoesäure das Phenyl-1-oxo-3-isocindolol-dihydrid-1,2 dar. Die Verbindung zeigte beim Schmelzen das gleiche Verhalten wie die von uns durch Reduktion gewonnene Substanz. Im Roth'schen Apparat war kein Schmelzpunkt zu konstatieren, im vorgewärmten Schwefelsäurebad schmolz die Substanz

¹ Journ. Am. Chem. Soc. 33, 383 bis 391, Univ. of Washington, Dept. of Chem. (C. 1911, 7, 1039).

Die Kinetik der Verseifung von Vinylacetat

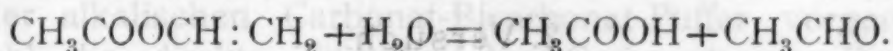
Von

Anton Skrabal, w. M. d. Akad. und Alfred Zahorka

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

Carbonsäureester von Enolen sind hinsichtlich ihrer Verseifungsgeschwindigkeit bisher noch nicht untersucht worden. Die vorliegende Arbeit gilt der Ausfüllung dieser Lücke. Als Enol wählten wir das einfachste, den Vinylalkohol, als Säurekomponente des Esters die Essigsäure. Die Hydrolyse oder Verseifung des Vinylacetats erfolgt nach der Bruttogleichung:



Für die Überlassung einer größeren Menge von Vinylacetat sind wir dem Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, und Herrn Dr. R. Meingast in dieser Firma zu Dank verpflichtet.

Das Vinylacetat polymerisiert sich beim Stehenlassen. Zu unseren Messungen haben wir immer frische Proben verwendet, die kurz vorher destilliert wurden und bei 728 mm zwischen 71° und 72° übergingen. Als Destillationsrückstand hinterblieb eine harzartige Masse der Polymeren. Das monomere Produkt stellt eine leichtbewegliche, charakteristisch riechende Flüssigkeit vor. Der Geruch erinnert an den des Äthylacetats, ist aber etwas stechend und weniger lieblich.

Unsere Messungen haben wir in wässrigem Medium und bei 25° angestellt. Der Reaktionskolben war mit einem Heberrohr ausgestattet, aus welchem die Analysenproben entnommen wurden. Zeiteinheit ist wieder die Minute. Am Kopfe der Tabellen findet sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Molen pro Liter. Die Anfangskonzentration des Esters ist mit a , die Umsatzvariable mit x bezeichnet.

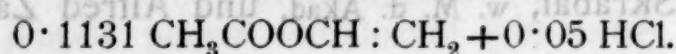
Die beiden ersten Messungen gelten der sauren Verseifung, k' ist die monomolekulare, mit gemeinen Logarithmen berechnete Konstante. Zur Analyse wurden 50 cm³ mit Zehntelbaryt und Phenolphthalein titriert.

Die beiden nachstehenden Messungen zeigen die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Salzsäurekonzentration. Es liegt also eine saure Verseifung vor. Für ihre Konstante berechnet sich, wenn man den ersten Werten ein etwas größeres Gewicht zulegt, als Mittel aus beiden Versuchen:

$$k_s = 0.00813.$$

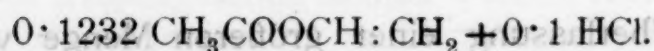
Dieser Koeffizient ist um weniges, aber doch sicher größer als der für Äthylacetat 0.00658. Das Acetat des Vinylalkohols verseift durch Säuren merklich rascher als das seines gesättigten Analogons.

1. Versuch.



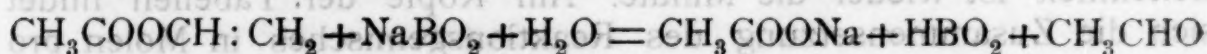
$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^4 k'$
—	0.0003	0.1128	—
150	0.0073	0.1058	1.84
220	0.0163	0.0968	1.76
420	0.0314	0.0817	1.76
643	0.0500	0.0631	1.74
591	0.0634	0.0497	1.75
1045	0.0799	0.0332	1.66
			1.75

2. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^4 k'$
—	0.0001	0.1231	—
96	0.0096	0.1136	3.61
132	0.0213	0.1019	3.59
167	0.0346	0.0886	3.63
205	0.0484	0.0748	3.59
311	0.0647	0.0585	3.43
550	0.0853	0.0379	3.43
1810	0.1136	0.0096	3.30
			3.51

Durch Basen wird Vinylacetat sehr rasch verseift. Wir haben daher die alkalische Verseifung mit einem Borat-Borsäure-Puffer durchgeführt. Sie erfolgt nach der Bruttogleichung:



und bezeichnet a die Anfangskonzentration von Ester und Borat, b die von Borsäure, so lautet, bei Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Alkalität, die integrierte Gleichung:

$$K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ (a + b) \left(\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1} \right) - \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} \right\}$$

Zur Analyse wurden 30 cm³ Probe mit 5 g Mannit versetzt (Fixierzeit) und die Mannitborsäure titriert.

Die Wiederholung der Messung ergab das gleiche Bild: Die Konstanten zeigten ein deutliches Gefälle. Berechnet man die Konstante k_a der alkalischen Verseifung aus dem Anfangswert

$K = 1$
konsta

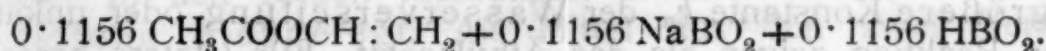
fallend
dem s
und s
gegen
geübte
einstin
ihr Mi
soziati
stante

Das V
frisch
währe
andere
Probe
wande
fast un
merisie
Wenn
Verseif
letztere
seifen
von K
Carbon
läufige
stante

hinstel
A
minim
wässer

$K = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-2}$ unter Benutzung von $5 \cdot 7 \cdot 10^{-10}$ für die Dissoziationskonstante der Borsäure, so folgt $k_a = 620$.

3. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^2 K$
—	0·0050	0·1106	—
11	0·0157	0·0999	1·11
20	0·0282	0·0874	0·98
29	0·0408	0·0748	1·00
44	0·0523	0·0633	0·89
122	0·0688	0·0468	0·81
110	0·0767	0·0389	0·74
248	0·0866	0·0290	0·71

Das Gefälle von K ist nicht leicht zu erklären. Noch auffallender ist folgender Tatbestand. Wir haben Verseifungen mit dem stärker alkalischen Carbonat-Bicarbonat-Puffer vorgenommen und sowohl die direkte Titration des Carbonats zu Bicarbonat gegen eine Standardfärbung als auch die in unserem Institut vielgeübte Bariumchloridmethode zur Analyse angewandt. Die Übereinstimmung der Konstanten untereinander war wenig befriedigend, ihr Mittelwert, unter Benutzung von $6 \cdot 10^{-11}$ für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure, ist rund $k_a = 250$. Die Konstante ist also wesentlich kleiner als die der Boraxversuche.

Mit allem Vorbehalt sei folgender Erklärungsversuch gegeben. Das Vinylacetat zeigt große Polymerisierungstendenz. Ein Teil eines frisch hergestellten Destillats des monomeren Produktes wurde während der Sommerferien in einer gewöhnlichen Glasflasche, der andere in einer Perhydrolflasche »Tropenmarke« aufbewahrt. Erstere Probe war nach dieser Zeit in ein ziemlich dickflüssiges Öl verwandelt, war also weitgehend polymerisiert worden, letztere blieb fast unverändert. Es liegt also der Gedanke nahe, daß die Polymerisierung durch das Alkali des Glases beschleunigt wird. Wenn also in unseren Reaktionsgemischen neben der alkalischen Verseifung des Vinylacetats auch eine Polymerisierung des letzteren statthat und die Polymeren nicht oder langsamer verseifen als der monomere Ester, so wäre damit sowohl das Gefälle von K in den Boraxversuchen als auch das kleinere k_a in den Carbonat-Bicarbonat-Versuchen erklärt. Wir wollen daher als vorläufiges Ergebnis und als wahrscheinlichsten Wert für die Konstante der alkalischen Verseifung

$$k_a = 620$$

hinstellen.

Aus k_s und k_a folgt für die Acidität des Verseifungsminimums oder Stabilitätsmaximums des Vinylacetats in wässriger Lösung

$$h_0 = [\text{H}^+]_0 = \sqrt{w k_a k_s^{-1}} = 2 \cdot 76 \cdot 10^{-5},$$

wo $w = 10^{-14}$ das Ionenprodukt des Wassers ist. Das ist ungefähr die Acidität einer Essigsäure-Acetat-Lösung.

Nach der von uns gegebenen Theorie¹ soll das Vinylacetat eine größere Konstante k_w der Wasserverseifung oder unkatalysierten Reaktion zeigen als das Äthylacetat. Für letztere berechnet H. v. Euler² aus den Messungen von K. G. Karlsson³ einen Wert, der in unseren Einheiten lautet: $k_w = 0.92 \cdot 10^{-8}$.

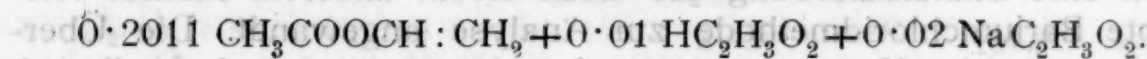
Das k_w des Vinylacetats soll also größer sein als $0.92 \cdot 10^{-8}$. Dessenunbeschadet kann es aber nur dann gemessen werden, wenn es auch größer oder mindestens von der gleichen Größenordnung ist wie:

$$2 \sqrt{w k_a k_s} = 4.49 \cdot 10^{-7},$$

wenn es also mindestens 50mal so groß ist als das k_w des Äthylacetats.

Zur Messung der Konstante der Wasserverseifung haben wir folgende Versuche in einer Essigsäure-Acetat-Lösung gemacht. Die Methodik war dieselbe wie in den Versuchen 1 und 2.

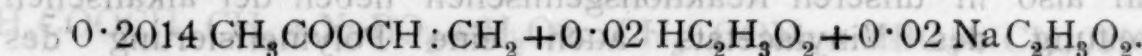
4. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^6 k'$
5737	0.0031	0.1980	—
9180	0.0117	0.1894	3.37
15840	0.0249	0.1762	3.21
15705	0.0472	0.1539	(3.70)
14435	0.0650	0.1361	3.41
	0.0789	0.1222	3.23
			3.30

Während der Zeit der Messung der dritten Konstante stieg infolge einer Störung der Regulierung die Temperatur des Thermostaten über 25° . Diese Konstante wurde daher von der Mittelung ausgeschlossen.

5. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^6 k'$
3960	0.0049	0.1965	—
9180	0.0105	0.1909	3.18
15840	0.0222	0.1792	2.99
15710	0.0429	0.1585	3.36
14440	0.0599	0.1415	3.14
	0.0738	0.1276	3.10
			3.15

¹ A. Skrabal und A. Zahorka, Monatshefte für Chemie, 46 (1925), 559 insbesondere 571.

² Zeitschr. f. anorg. Chem., 152 (1926), 113; 156 (1926), 143.

³ Ebenda, 145 (1925), 1.

Die Werte stimmen untereinander sowie in beiden Messungen überein, obwohl die Azidität bis fast auf das Zehnfache variiert. In den beiden Messungen erscheint somit die Wasserverseifung bloßgelegt. Als Mittel aus den zwei Versuchen ergibt sich $k_w = 3 \cdot 22 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$ oder

$$k_w = 7 \cdot 4 \cdot 10^{-6}.$$

Aus den drei Konstanten folgt für die Minimalgeschwindigkeit oder die Geschwindigkeit im Stabilitätsmaximum:

$$k_0 = k_w + 2 \sqrt{w k_a k_s} = 7 \cdot 4 \cdot 10^{-6} + 0 \cdot 45 \cdot 10^{-6} = 7 \cdot 85 \cdot 10^{-6}.$$

Die saure und die alkalische Verseifung sind also auch im Stabilitätsmaximum gegenüber der Wasserverseifung nicht verschwindend klein. Wegen der Versuchsfehler, namentlich aber wegen der Unsicherheit von k_a , kann in erster Annäherung $k_0 = k_w$ gesetzt werden, mit einem Fehler von einigen Prozent.¹

Vergleichen wir das k_w für Vinylacetat mit dem k_w von Euler für Äthylacetat, so folgt, daß ersterer Ester durch Wasser allein rund 1000mal so rasch hydrolysiert als letzterer, in bester Übereinstimmung mit der von uns gegebenen Theorie.

Die Azidität des Stabilitätsmaximums ist durch die Gleichung $h_0 = \sqrt{w k_a k_s}^{-1}$ gegeben. Sie entspricht einem Punkt auf der p_H -Skala. Das gilt unabhängig von dem Wert von k_w . Bei erheblichen Werten von k_w gegenüber $2 \sqrt{w k_a k_s}$ existiert aber praktisch auf der p_H -Skala ein Stabilitätsbereich. Als äußerste Grenzen des letzteren kann man auf der einen Seite jenes $[H] = h_1$ hinstellen, wo $h_1 k_s = k_w$, auf der andern Seite jenes $[OH] = i_2$, beziehungsweise $h_2 i_2 = w$, wo $i_2 k_a = k_w$.² Diese Grenzen des Stabilitätsbereiches, in welchen die Geschwindigkeiten doppelt so groß sind als im Stabilitätsmaximum, sind für Vinylacetat:

$$\left. \begin{aligned} h_1 &= 9 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \\ h_2 &= 8 \cdot 4 \cdot 10^{-7} \end{aligned} \right\}$$

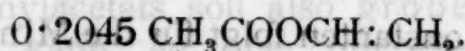
und umfassen somit rund drei Zehnerpotenzen der Azidität. Die äußersten Werte von h in unseren Versuchen 4 und 5 sind, wenn wir die Dissoziationskonstante der Essigsäure mit $1 \cdot 85 \cdot 10^{-5}$ in Rechnung setzen, $9 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$ und $8 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$. Sie fallen also weit in die Grenzen des Stabilitätsbereiches, und daher ist die Geschwindigkeit in dem Aziditätsbereiche der beiden Messungen von der Azidität unabhängig, die gemessene Geschwindigkeit ist die der Wasserverseifung.

¹ Es ist auch zu berücksichtigen, daß die drei Konstanten der Verseifung unter anderen Verhältnissen der »Elektrolytwirkung« gewonnen wurden und daher nicht streng miteinander vergleichbar sind.

² Vgl. meine ungefähr gleichzeitig in der Zeitschr. f. Elektrochemie erscheinende Arbeit (A. S.).

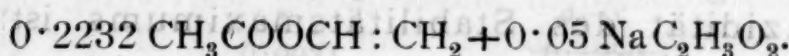
Anders ist das bei den beiden folgenden Messungen. In Versuch 6 wurde das Vinylacetat mit Wasser allein zur Reaktion gebracht, in Versuch 7 waren 0.05 Mole Natriumacetat pro Liter gelöst. Die Untersuchungsmethode war die gleiche wie in den Versuchen 4 und 5, nur wurden im 7. Versuch 100 cm³ Probe titriert.

6. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^6 k'$	$10^4 h$
—	0.0010	0.2035	—	1.36
2567	0.0054	0.1991	3.58	3.16
2949	0.0108	0.1937	4.03	4.47
4189	0.0188	0.1857	4.39	5.90
4200	0.0271	0.1774	4.71	7.08
2264	0.0317	0.1728	5.08	7.66
2274	0.0364	0.1681	5.23	8.21
5578	0.0478	0.1567	5.47	9.40
4639	0.0570	0.1475	5.67	10.17

7. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^6 k'$	$10^4 h$
—	0.0012	0.2220	—	4.4
428	0.0028	0.2204	7.5	10.4
1080	0.0060	0.2172	5.8	22.2
4130	0.0159	0.2073	4.91	58.8
3160	0.0229	0.2003	4.75	84.7
5658	0.0343	0.1889	4.47	127.0
2874	0.0397	0.1835	4.38	147.0
5994	0.0504	0.1728	4.37	186.0
2900	0.0552	0.1680	4.21	204.0
3952	0.0615	0.1617	4.22	228.0

Die Azidität des Versuches 6 liegt hart an der sauren Grenze $h_1 = 9.1 \cdot 10^{-4}$ des Stabilitätsbereiches, gegen Ende der Messung wird sie sogar überschritten. Demgemäß zeigen die monomolekularen Konstanten einen Anstieg. Zu Beginn der Reaktion ist die Verseifung vorwiegend eine Wasserverseifung, gegen Ende eine Wasserverseifung neben saurer Verseifung. Berechnen wir die beiden Konstanten aus dem Anfang und dem Ende der Messung, so kann dies nach den Gleichungen geschehen:

$$k'_w + 2.26 \cdot 10^{-4} k'_s = 3.58 \cdot 10^{-6},$$

$$k'_w + 9.83 \cdot 10^{-4} k'_s = 5.67 \cdot 10^{-6}.$$

Die $[H'] = h$ der Tabelle 6 wurden nach der Formel $h = \sqrt{\delta x}$ berechnet, wo $\delta = 1.85 \cdot 10^{-5}$ die Dissoziationskonstante der

Essigsäure bedeutet. Diese Beziehung gilt mit genügender Annäherung. Die beiden h der vorstehenden Gleichungen sind die intervallweise gemittelten Werte. Das ist darum zulässig, weil in der ersten Gleichung das k' vorwiegend durch das von h unabhängige Glied k'_w bestimmt wird und in der zweiten Gleichung das h bis auf wenige Prozente konstant ist. Aus den beiden Gleichungen folgt $k'_w = 2 \cdot 96 \cdot 10^{-6}$ und $k'_s = 2 \cdot 76 \cdot 10^{-3}$ oder auf natürliche Logarithmen umgerechnet:

$$k_w = 6 \cdot 82 \cdot 10^{-6}$$

$$k_s = 0 \cdot 00636.$$

Die beiden Konstanten stimmen mit den weiter oben ermittelten genügend überein, das k_w sehr gut, das k_s etwas weniger gut. Wenigstens zu einem Teil ist der kleinere Wert, 0·00636, auf die Esterverflüchtigung während der langen Versuchsdauer zurückzuführen.

Die Aciditäten der Tabelle 7 wurden nach der Gleichung $h = \delta x : 0 \cdot 05$ berechnet. Sie liegen zu Beginn hart an dem alkalischen Ende $h_2 = 8 \cdot 4 \cdot 10^{-7}$ des Stabilitätsbereiches. Die Konstanten zeigen daher einen fallenden Gang. Der Anfangswert von h reicht sogar über diese Grenze hinaus, die Verseifung ist hier eine alkalische neben Wasserverseifung. Mit dem letzten Wert $h = 2 \cdot 28 \cdot 10^{-5}$ des Versuches 7 ist jedoch das Stabilitätsmaximum $h_0 = 2 \cdot 76 \cdot 10^{-5}$ nahezu erreicht. Die Verseifung ist zum Schluß des Versuchs eine Wasserverseifung. Berechnen wir aus den Schlußkonstanten $4 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$ die Wasserkonstante, so erhalten wir $k_w = 9 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$.

Die Konstante k_w der Wasserverseifung steigt somit mit zunehmender Salzkonzentration (Elektrolytwirkung), was aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \dots\dots$	0	0·02	0·05
$10^6 k_w \dots\dots\dots$	6·8	7·4	9·7

Eine ähnliche Erscheinung haben wir auch bei anderen Estern beobachtet. Für elektrolytfreie Lösungen würde also gelten:

$$k_w = 6 \cdot 8 \cdot 10^{-6}.$$

Aus den Anfangswerten des Versuches 7, dem $k'_w = 4 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$ und einem gemittelten h die Konstante k_a der alkalischen Verseifung zu berechnen, ist nicht angängig, weil die h zu Reaktionsbeginn allzustark veränderlich sind. Hingegen können wir die Esterkonzentration a intervallweise konstant setzen.

Wir haben daher die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \left(k_w + \frac{k_a w b}{\delta x} \right) a,$$

wo b die Konzentration des Natriumacetats, w das Ionenprodukt des Wassers bedeutet, und ihr Integral:

$$\left. \begin{aligned} (x_2 - x_1) - \left[k_w a (t_2 - t_1) + \sigma \ln \frac{\sigma + x_2}{\sigma + x_1} \right] &= 0 \\ \sigma &= \frac{k_a w b}{k_w \delta} \end{aligned} \right\}$$

Die Gleichung ist in bezug auf k_a implizit. Setzen wir in dieselbe $a = 0.22$, $b = 0.05$, $k_w = 9.7 \cdot 10^{-6}$, $w = 10^{-14}$ und $\delta = 1.85 \cdot 10^{-5}$, so ergibt die Auswertung aus den ersten drei Intervallen des Versuches 7:

$$k_a \dots \dots \dots 600 \qquad \qquad \qquad 400 \qquad \qquad \qquad 450$$

in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit dem k_a aus der Verseifung mit Borax, obwohl die Aciditäten hier und dort um vier Zehnerpotenzen auseinanderliegen.

Von den drei Werten hat die erste Zahl $k_a = 600$ bei weitem das größte Gewicht. Ihre Übereinstimmung mit dem $k_a = 620$ aus dem Boraxversuch kann gar nicht besser erwartet werden.

Unsere Messungen im Stabilitätsbereiche führen somit nicht nur zur Konstante k_w der Wasserverseifung, sondern sie bestätigen auch die Werte für k_s und k_a , die jenseits dieses Bereiches erhalten wurden.

Messungen, in denen die Geschwindigkeit hydrolytischer Reaktionen mit kleinem k_w im Stabilitätsgebiet untersucht wurde, sind in der chemischen Literatur nur vereinzelt zu finden.

Vor allem sind hier die klassischen Arbeiten von J. J. A. Wijs¹ aus dem van't Hoff'schen Laboratorium zu nennen, die der Bestimmung des Ionenproduktes w des Wassers galten. Die Durchrechnung dieser Messungen — ohne Berücksichtigung des k_w -Gliedes — hat J. J. van Laar² vorgenommen.

Die Hydrolyse wurde hier in reinwässriger Lösung am Methylacetat durchgeführt und der Fortschritt der Reaktion konduktometrisch gemessen.

Die Methode hat ihre Vorteile und Nachteile. Erstere bestehen in der Eleganz und in der großen Genauigkeit der Leitfähigkeitsmethode, die geringe Umsätze und rasche Reaktionen zu messen erlauben. Letztere bestehen vor allem in der nicht sehr guten Definition der Acidität, namentlich zu Anfang der Reaktion.

Aus neuerer Zeit sind die Arbeiten von H. v. Euler und seinen Schülern namhaft zu machen. Hier wurde in Pufferlösungen hydrolysiert, der Fortschritt der Reaktion titrimetrisch, die jeweilige

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 11 (1893), 492; 12, (1893), 514.

² Ebenda, 12 (1893), 742; 13 (1894), 736.

Acidität potentiometrisch gemessen.¹ Diese Untersuchungen galten der Messung sehr kleiner Werte der Konstante k_w der Wasserverseifung.

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen vor allem in der guten Definition der Acidität, die Nachteile in der Notwendigkeit der titrimetrischen Messung sehr kleiner Umsätze, welche nur eine geringe Genauigkeit gewährleistet, und in dem Umstand, daß auf die absoluten und relativen Werte der drei Geschwindigkeitskonstanten aus Messungen geschlossen wird, die nicht immer unter adäquaten Verhältnissen vorgenommen wurden.

Letzterer Nachteil wird beseitigt, wenn man alle drei Konstanten aus einem einzigen Zeitversuch mit konstanter Elektrolytkonzentration ermittelt, in ähnlicher Weise, wie dies in vorliegender Arbeit ungefähr geschehen ist, allerdings unter Benutzung eines Esters, der durch einen relativ hohen Wert des Verhältnisses $k_w:2\sqrt{k_a k_s w}$ charakterisiert ist.

Das Verfahren hat eine genaue mathematisch-kinetische Analyse des Zeitversuches zur Voraussetzung. Sie soll im folgenden durchgeführt werden.

Wir denken uns einen Essigsäureester in einer wässrigen Lösung von Natriumacetat verseifend, analog den Bedingungen unseres Versuches 7. Die Konzentration des Natriumacetats, die mit b bezeichnet werden soll, ist konstant und damit auch die Elektrolytwirkung. Die aus diesem Zeitversuch zu ermittelnden Konstanten (k_w , k_s , k_a) und ihre relativen Werte gelten dann für die in dem Zeitversuch vorliegenden konstanten Bedingungen.

Dann lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \left(k_w + k_s h + k_a \frac{w}{h} \right) (a - x), \quad (1)$$

wo die Wasserstoffionkonzentration h mit genügender Genauigkeit durch:

$$h = \delta \frac{x}{b} \quad (2)$$

definiert ist.

Zur Vereinfachung der Rechnung, namentlich aber um die Geschwindigkeit explizit darzustellen, hilft man sich häufig in der Weise, daß man den Klammerausdruck in (1) intervallweise konstant setzt und den monomolekularen Koeffizienten als Funktion von h anschreibt.

Dieses Verfahren ist nicht gut angängig, weil insbesondere zu Anfang der Reaktion das h außerordentlich stark variiert. Dagegen kann man die Esterkonzentration intervallweise konstant setzen, weil man letztere bei langsam verseifenden Estern schon darum sehr groß wählen wird, um einen meßbaren Umsatz zu erzielen. Alsdann lautet die Differentialgleichung (1) unter Benutzung von (2):

¹ K. G. Karlsson, Zeitschr. f. anorg. Chem., 119 (1921), 69; 145 (1925), 1.

$$\frac{dx}{dt} = \left(k_w + k_s \frac{\delta x}{b} + k_a \frac{wb}{\delta x} \right) a \quad (3)$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = K(x^2 + px + q) \frac{1}{x}, \quad (4)$$

wo:

$$\left. \begin{aligned} K &= \frac{k_s \delta a}{b} \\ p &= \frac{k_w b}{k_s \delta} \\ q &= \frac{k_a w b^2}{k_s \delta^2} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Für die Zwecke der Integration bilden wir aus (4):

$$\frac{dx}{dt} = K(x - \rho_1)(x - \rho_2) \frac{1}{x}, \quad (6)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \\ \rho_2 &= -\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Sowohl q als auch $\frac{p}{2}$ haben eine physikalische Bedeutung. Die Acidität des Stabilitätsmaximums ist ja durch die beiden Gleichungen geregelt:

$$\left. \begin{aligned} h_0 &= \sqrt{\frac{k_a}{k_s} w} \\ h_0 &= \frac{\delta}{b} x_0 \end{aligned} \right\}, \quad (8)$$

wenn x_0 den Wert der Umsatzvariablen x im Stabilitätsmaximum bezeichnet. Hieraus und aus der dritten Gleichung von (5) folgt sofort:

$$q = x_0^2. \quad (9)$$

Im Stabilitätsmaximum oder Geschwindigkeitsminimum ist die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_0 = k_w + 2\sqrt{k_a k_s w}, \quad (10)$$

so daß die Zahl v :

$$v = \frac{k_w}{2\sqrt{k_a k_s w}} \quad (11)$$

anzeigt, um wie vielmal der Ester im Stabilitätsmaximum nach der unkatalysierten Reaktion rascher verseift als nach den beiden anderen, durch H' und OH' katalysierten Reaktionen.

Setzen wir nun

$$\frac{p}{2} = \Delta \quad (12)$$

so läßt sich mit Hilfe der Gleichungen (8) und der zweiten der Gleichungen (5) leicht zeigen, daß

$$\nu = \frac{\Delta}{x_0} \quad (13)$$

Es läßt sich ferner leicht zeigen, daß für $k_w \gg 2\sqrt{k_a k_s n}$ das $p = 2\Delta$ den Wert der Umsatzvariablen x für die saure Grenze des Stabilitätsbereiches bedeutet. Sowohl $p = 2\Delta$ als auch $x_0 = \sqrt{q}$ sind ausgezeichnete Werte der Umsatzvariablen.

Führen wir Δ und x_0 in unsere Gleichungen (7) ein, so lauten diese:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= -\Delta + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2} \\ \rho_2 &= -\Delta - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Je nach dem Wert von $\nu = \Delta : x_0$ ist das Integral von (6) ein anderes. In dem singulären Fall $\nu = 1$ wird der Klammerausdruck in (4) oder das Produkt $(x - \rho_1)(x - \rho_2)$ ein vollständiges Quadrat. Der Fall $\nu \ll 1$ ist praktisch mit dem singulären Falle $\nu = 0$ oder $k_w = 0$ gleichbedeutend.

Bezeichnen wir noch das Verhältniß $x : x_0$ mit u , also

$$\frac{x}{x_0} = u, \quad (15)$$

so lauten unsere Integrale von (6) wie folgt:

$$\nu \gg 1; \quad K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{2\Delta + x_2}{2\Delta + x_1} \quad (16)$$

$$\nu > 1; \quad K = \frac{1}{2(t_2 - t_1) \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}} \left\{ (\Delta + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}) \ln \frac{(\Delta + x_2) + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}}{(\Delta + x_1) + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}} \right. \\ \left. - (\Delta - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}) \ln \frac{(\Delta + x_2) - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}}{(\Delta + x_1) - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}} \right\} \quad (17)$$

$$\nu = 1; \quad K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ \ln \frac{1 + u_2}{1 + u_1} - \left(\frac{1}{1 + u_1} - \frac{1}{1 + u_2} \right) \right\} \quad (18)$$

$$\nu < 1; K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{(x_2 + \Delta)^2 + (x_0^2 - \Delta^2)}{(x_1 + \Delta)^2 + (x_0^2 - \Delta^2)} - \frac{\Delta}{\sqrt{x_0^2 - \Delta^2}} \operatorname{arctg} \frac{(x_2 - x_1) \sqrt{x_0^2 - \Delta^2}}{(x_2 + \Delta)(x_1 + \Delta) + (x_0^2 - \Delta^2)} \right\}, \quad (19)$$

$$\nu \ll 1; K = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \ln \frac{u_2^2 + 1}{u_1^2 + 1}. \quad (20)$$

In den singulären Fällen $\nu = 1$ und $\nu = 0$ enthalten die Integrale nur einen der ausgezeichneten x -Werte, nämlich x_0 , beziehungsweise $u = x:x_0$, in allen übrigen Fällen sowohl x_0 als auch Δ .

Die Gleichungen (17) und (19) sind die allgemeinen, aus ihnen lassen sich die anderen entweder direkt oder durch Umformung gewinnen.

Wir wollen jetzt zeigen, wie man die Integrale (17) und (19) zur Ermittlung der drei Verseifungskonstanten am zweckmäßigsten benützt.

Zunächst rechnen wir die Reaktionszeit T aus, die vom Beginn der Reaktion bis zum Durchgang durch das Stabilitätsmaximum verstreicht. Zu diesem Behufe setzen wir t_1, x_1 und u_1 Null, $t_2 = T, x_2 = x_0$ und $u_2 = 1$. Alsdann folgt für T aus unseren Integralen:

$$\nu \gg 1; T = \frac{1}{K} \ln \frac{2\Delta + x_0}{2\Delta} = \frac{x_0}{2\Delta K}; \quad (16^*)$$

$$\nu > 1; T = \frac{1}{2K\sqrt{\Delta^2 - x_0^2}} \left\{ (\Delta + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}) \ln \frac{(\Delta + x_0) + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}}{\Delta + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}} - (\Delta - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}) \ln \frac{(\Delta + x_0) - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}}{\Delta - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}} \right\}; \quad (17^*)$$

$$\nu = 1; T = \frac{1}{K} \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \right) = \frac{0.1932}{K}; \quad (18^*)$$

$$\nu < 1; T = \frac{1}{K} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{2(x_0 + \Delta)}{x_0} - \frac{\Delta}{\sqrt{x_0^2 - \Delta^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{x_0^2 - \Delta^2}}{x_0 + \Delta} \right\}; \quad (19^*)$$

$$\nu \ll 1; T = \frac{\ln 2}{2K} = \frac{0.3466}{K}. \quad (20^*)$$

Die Formel (16), beziehungsweise (16^{*}) ist praktisch anwendbar, wenn $\nu \geq 100$.

¹ In einer vor kurzem in der Zeitschr. f. Elektrochemie, 33 (1927), 42 erschienenen Arbeit haben wir auf p. 45 gesagt, daß wir zum erstenmal von arctg .

im S
einen
lichts

$k_a =$
Konz
 $k_w =$
folgen

Kubik
 $b = 0$
sehr
genü
allzu
samme

wirkun
Anfan
nur ei

woraus

Funktion
gemacht
hefte f. C
physik. C

(1926), 1

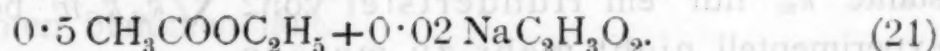
Als Beispiel wählen wir das Äthylacetat. Weil letzteres im Stabilitätsmaximum sehr langsam verseift, machen wir, um einen meßbaren Umsatz zu erzielen, die Esterkonzentration möglichst groß, etwa $a = 0.5$.

Führen wir dann in unsere Gleichungen die Literaturwerte¹ $k_a = 6.46$ und $k_s = 0.00658$ ein, so berechnen sich, je nach der Konzentration b des Natriumacetats, unter der Annahme, daß $k_w = 0$ oder $v = 0$, nach Formel (20*) für die Reaktionszeit T die folgenden in Tagen ausgedrückten Zeiten D :

b	D	V	x_0
0.001	3.95	0.34	0.0001694
0.01	39.5	3.39	0.001694
0.02	79.1	6.78	0.003388
0.03	118.6	10.16	0.005082
0.04	158.2	13.55	0.006776
0.05	198.3	16.94	0.008470
1.00	395.5	33.88	0.01694

Unter V steht der der Zeit D entsprechende Verbrauch an Kubikzentimetern 0.1 norm. Baryt pro 200 cm^3 Analysenprobe. Für $b = 0.001$ ist das V zu klein, überdies ist hier das h noch nicht sehr gut definiert. Ein geeigneter Wert ist $b = 0.02$. Hier ist V genügend groß, h gut definiert und die Reaktionszeit nicht allzu lang.

Wir machen also eine Messung mit einer Lösung der Zusammensetzung:



Wir kennen noch nicht das k_a und das k_s , das der Elektrolytwirkung dieser Lösung entspricht. Ersteres können wir aus den Anfangswerten der Messung, wo die Verseifung im wesentlichen nur eine alkalische ist, ermitteln. Hier ist also:

$$\frac{dx}{dt} = k_a \frac{wb}{\partial x} a,$$

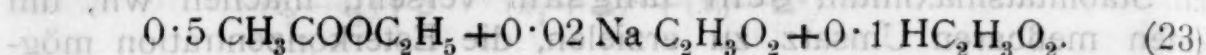
woraus sich durch Integration ergibt:

$$k_a = \frac{\partial(x_2^2 - x_1^2)}{2abw(t_2 - t_1)}. \quad (22)$$

Funktionen zur Auswertung von Geschwindigkeitskoeffizienten praktischen Gebrauch gemacht haben. Das ist nicht richtig. Vor uns hat dies R. Wegscheider, Monatshefte f. Chem., 36 (1915), 569, vor Wegscheider, M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem., 29 (1899), 324, vor Bodenstein, J. J. van Laar (loc. cit.) getan.

¹ Vgl. A. Skrabal und A. M. Hugetz, Monatshefte für Chemie, 47 (1926), 17.

Um k_s festzustellen, machen wir die »Hilfsmessung«:



Die Elektrolytwirkung ist hier dieselbe wie im Hauptversuch, der Hilfsversuch entspricht dem Hauptversuch gegen Ende der Reaktion, wo der Vorgang der Verseifung im wesentlichen nur als saure Verseifung verläuft.

Bezeichnet c die Anfangskonzentration der Essigsäure in der Hilfsmessung, so gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k_s \frac{\delta}{b} (c+x) a,$$

woraus sich das k_s berechnet nach:

$$k_s = \frac{b}{\delta a(t_2 - t_1)} \ln \frac{c+x_2}{c+x_1}. \quad (24)$$

Im Besitze von k_a und k_s rechnen wir die Reaktionszeit T für verschiedene Werte von $\nu = k_n : 2\sqrt{k_a k_s w}$ nach der Formeln (16*) bis (20*) aus. Diese Rechnungen sind hier als Exempel für die Literaturwerte k_a und k_s vorgenommen:

ν	0	0.01	0.1	0.5	1	2	10	100	∞
D	79.1	78.5	73.5	56.38	44.10	30.85	9.54	1.141	0

Wie ersichtlich, ist das D für $\nu = 0.01$ von dem D für $\nu = 0$ kaum mehr unterschieden. Eine Wasserverseifung, deren Konstante k_n nur ein Hundertstel von $2\sqrt{k_a k_s w}$ beträgt, ist also experimentell nicht mehr zu messen.

Aus den gefundenen Werten von k_a und k_s berechnet sich nach (8) das zugehörige x_0 , das ja von dem Wert von k_n unabhängig ist. Aus der Messung des Hauptversuches entnehmen wir das dem x_0 zugehörige D , beziehungsweise T . Aus dem D folgt das zugehörige ν aus der ν - D -Tabelle mit beliebiger Genauigkeit auf graphischem Wege. Aus dem ν und dem x_0 ergibt sich Δ nach Gleichung (13). Mit den Werten von Δ und x_0 gehen wir nun in die Berechnung von K des Hauptversuches nach der dem ν entsprechenden Formel (16) bis (20) ein und prüfen es auf seine Konstanz. Mit der Konstanz von K ist die Richtigkeit von k_n , k_s , k_a und des Zeitgesetzes (1) erwiesen. Wesentlich ist, daß wir auf dem angeführten Wege die Reaktionsgeschwindigkeit explizit berechnen können.

Trägt man in ein Koordinatensystem p_h als Abszisse, $k = k_n + [H']k_s + [OH']k_a$ als Ordinate ein, so erhält man die sogenannte Reaktionskurve oder Verseifungskurve. Für $\nu \ll 1$ zeigt letztere ein scharfes Minimum, für $\nu \gg 1$ ist letzteres eingeebnet, für $\nu = 1$ ist die Verflachung des Minimums gerade noch angedeutet. Die Ermittlung von ν und damit von k_n aus der Verseifungskurve

kann daher im Falle $\nu \doteq 1$ zu keinem sehr sicheren und genauen Ergebnis führen.

Anders liegen die Dinge, wenn das ν aus den Reaktionszeiten ermittelt wird. Hier sinkt die Reaktionszeit auf die Hälfte, wenn $\nu \ll 1$ auf $\nu \doteq 1$ ansteigt. Die Ermittlung von ν aus der Reaktionszeit ist aber nur an der Hand des strengen Integrals der Gleichung (1) möglich.

Wir haben die Untersuchung von Äthylacetat und anderer Ester mit kleinen Werten des Verhältnisses $\nu = k_w : 2 \sqrt{k_a k_s w}$ nach dem dargelegten Verfahren in unser Programm aufgenommen.

Zusammenfassung.

Es wurde Vinylacetat in wässriger Lösung bei 25° verseift. Für die Konstante (Minute als Zeiteinheit) der sauren Verseifung wurde in salzsaurer Lösung 0.00813, für die der alkalischen Verseifung in einer Boraxlösung 620 gefunden. Der Enolester ist ferner durch eine merkliche Wasserverseifung gekennzeichnet, ihre Konstante ist je nach der Salzkonzentration 6.8 bis $9.7 \cdot 10^{-6}$.

Das Vinylacetat hydrolysiert somit nach allen drei Verseifungswegen rascher als sein gesättigtes Analogon, das Äthylacetat. Die rasche alkalische Verseifung ist auf die Säurenatur der Enole, die rasche Wasserverseifung auf die Doppelbindung zurückzuführen.

Es wurde die Differentialgleichung der Nebenwirkung des Verseifungsvorganges in einer Pufferlösung integriert und gezeigt, wie sich das strenge Integral zur Ermittlung der drei Verseifungskonstanten benutzen läßt.

Die meisten Reservestoffe, nur sehr geringe Mengen unverseifbarer Anteile, so daß eine genauere Untersuchung der letzteren nicht ausführbar war; sie dürften der Hauptsache nach aus Phytosterinen bestehen. Die Fettsäuren, die ganz überwiegend flüssiger Art sind, wurden über die Bismalze in bekannter Weise aufgearbeitet. Die flüssigen Fettsäuren oxydierte man nach Hakura mit Kaliumpermanganat. Aus dem in Äther löslichen Anteil der oxydierten Fettsäuren ließ sich durch Kristallisation aus Alkohol ohne Schwierigkeit eine Dioxysearinsäure vom Fp. 135° in gut kristallisiertem Zustand erhalten.

Die Analyse ergab: $C_{27}H_{44}O_4$: B = 11.25%, O = 88.75%. Der in Äther schwerer lösliche Anteil ergab nach einer ziemlich umständlichen Reinigung (Glären Untallen aus siedendem

Wohlmer, Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 67.

Es wurde Vinylacetat in wässriger Lösung bei 25° ver-
seift. Für die Konstante (Minuten als Zeiteinheit) der sauren Ver-
seifung wurde in salzsaurer Lösung 0,00813, für die der alkali-
schen Verseifung in einer Boraxlösung 0,20 gefunden. Der End-
wert ist kleiner durch eine merkliche Wasser-Verseifung, gekenn-
zeichnet durch eine Konstante, die nach der Salzkonzentration 0,8 bis
0,5. 10⁻³ bis 10⁻⁴ variiert. Die Rechnungen sind in (20) und (21) an-
gegeben. Das Vinylacetat hydrolysiert somit nach allen drei Verseifungs-
wegen rascher als sein gesättigtes Analogon, das Äthylacetat. Die
rasche alkalische Verseifung ist auf die Sättigung der Endole, die
rasche Wasser-Verseifung auf die Doppelbindung zurückzuführen.
Es wurde die Differentialgleichung der Nebenwirkung
des Versäuerungsorgans in einer Pufferlösung integriert und ge-
zeigt, wie sich das scheinbare Integral zur Ermittlung der drei Ver-
seifungskonstanten benutzen lässt.

Zusammenfassung

Es wurde Vinylacetat in wässriger Lösung bei 25° ver-
seift. Für die Konstante (Minuten als Zeiteinheit) der sauren Ver-
seifung wurde in salzsaurer Lösung 0,00813, für die der alkali-
schen Verseifung in einer Boraxlösung 0,20 gefunden. Der End-
wert ist kleiner durch eine merkliche Wasser-Verseifung, gekenn-
zeichnet durch eine Konstante, die nach der Salzkonzentration 0,8 bis
0,5. 10⁻³ bis 10⁻⁴ variiert. Die Rechnungen sind in (20) und (21) an-
gegeben. Das Vinylacetat hydrolysiert somit nach allen drei Verseifungs-
wegen rascher als sein gesättigtes Analogon, das Äthylacetat. Die
rasche alkalische Verseifung ist auf die Sättigung der Endole, die
rasche Wasser-Verseifung auf die Doppelbindung zurückzuführen.
Es wurde die Differentialgleichung der Nebenwirkung
des Versäuerungsorgans in einer Pufferlösung integriert und ge-
zeigt, wie sich das scheinbare Integral zur Ermittlung der drei Ver-
seifungskonstanten benutzen lässt.

Aus den gefundenen Werten von k_1 und k_2 berechnet man
nach (8) den Wert von k_3 , der dem Wert von k_1 entspricht. Aus
den Hauptversuchsdaten und dem Wert von k_3 ergibt sich nach
Gleichung (13) der Wert von k_4 . Mit den Werten von k_1 und k_4
geht man in die Berechnung von K nach Hauptversuchsdaten nach
Formel (16) bis (20) ein und prüft, ob die Konstanz von K auf
eine Konstanz der Konstante von K hinweist. Wesentlich ist
es, dass wir auf dem angeführten Wege die Reaktionsgeschwindig-
keiten berechnen können.

Trägt man in ein Koordinatensystem p_1 als Abszisse, $k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$ als Ordinate ein, so erhält man die sogenannte
Reaktionskurve oder Verseifungskurve. Für $v \ll 1$ zeigt letztere ein
scharfes Minimum, für $v \gg 1$ ist letzteres eingeebnet, für $v = 1$
ist die Verflachung des Minimums gerade noch angedeutet. Die
Ermittlung von v und damit von k_4 aus der Verseifungskurve

beka
sche
der S
faßt,
analy
Kenn
liefer
weitv
mark
wurd
ein
Reste
zahl
Dicht
die m
Antei
ausfü
beste
wurd
flüssi
perma
dierte
Schw
kryste
3-301
lich

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XVIII. *Carex flacca* Schreb.

Von

Hans Swiatkowski und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

Während die Gräser (Gramineen) großenteils chemisch gut bekannt sind, weil viele in diese Ordnung gehörende Arten praktische Wichtigkeit besitzen, liegen über die nahestehende Ordnung der Scheingräser (Cyperaceen), obwohl sie über 2000 Arten umfaßt, nur sehr spärliche chemische Angaben (hauptsächlich Aschenanalysen) vor.¹ Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Kenntnis dieser chemisch so wenig beachteten Pflanzengruppe liefern; sie behandelt die chemische Untersuchung der Früchte der weitverbreiteten graugrünen Segge (*Carex flacca*).

Das Material stammte aus der Umgebung von Aussee (Steiermark). Die lufttrockenen, schwarzen, nußartig harten, kleinen Früchte wurden vor der Extraktion fein gemahlen.

1. Der Petrolätherauszug ist ziemlich reichlich und bildet ein hellgelbes Öl, das, im Kohlendioxidstrom bei 120° von den Resten des Petroläthers befreit, folgende Konstanten zeigte: Säurezahl 29·3, Verseifungszahl 182, Jodzahl (nach Hübl) 129·6, Dichte (bei 20°) 0·9190. Bei der Verseifung lieferte das Öl, wie die meisten Reservefette, nur sehr geringe Mengen unverseifbarer Anteile, so daß eine genauere Untersuchung der letzteren nicht ausführbar war; sie dürften der Hauptsache nach aus Phytosterinen bestehen. Die Fettsäuren, die ganz überwiegend flüssiger Art sind, wurden über die Bleisalze in bekannter Weise aufgearbeitet. Die flüssigen Fettsäuren oxydierte man nach Hazura mit Kaliumpermanganat. Aus dem in Äther leichter löslichen Anteil der oxydierten Fettsäuren ließ sich durch Krystallisation aus Alkohol ohne Schwierigkeit eine Dioxystearinsäure vom Fp. 135° in gut krystallisiertem Zustand erhalten.

Analyse:

3·301 mg Substanz gaben 3·355 mg H₂O und 8·232 mg CO₂, somit H = 11·390%, C = 68·010%.

Berechnet für C₁₈H₃₆O₄: H = 11·390%, C = 68·350%.

Der in Äther schwerer lösliche Anteil ergab nach einer ziemlich umständlichen Reinigung (öfterem Umfällen aus siedendem

¹ Wehmer, Die Pflanzenstoffe. 1911, p. 67.

Wasser, Auskochen mit Äther, Umkrystallisieren aus Alkohol) eine bei 173° schmelzende, krystallinische Säure, die sich als Tetraoxystearinsäure erwies.

Analyse:

3·095 mg Substanz gaben 3·00 mg H₂O und 7·079 mg CO₂, daher H = 10·86%, C = 62·38%, 2·200 mg Substanz gaben 2·105 mg H₂O und 5·023 mg CO₂, daher H = 10·72%, C = 62·27%.

Berechnet für C₁₈H₃₆O₆: H = 10·41%, C = 62·02%.

Linusinsäuren ließen sich aus dem Gemisch der Oxyfett-säuren nicht isolieren. Somit bestanden die nativen flüssigen Fett-säuren aus Ölsäure und Linolsäure.

Die Menge der festen Fettsäuren war zu gering, um eine Isolierung der Komponenten zu gestatten.

2. Äther nimmt nur geringe Mengen einer amorphen, braunen, harzartigen Substanz auf, die in Aceton, Alkohol, Essigester und Eisessig löslich ist, eine violette Cholestolreaktion gibt und mit konzentrierter Salpetersäure Pikrinsäure liefert.

3. Im Alkoholauszug finden sich Phlobaphene, die sich bei der Behandlung mit Wasser als braunes, amorphes Pulver abgeschieden und durch die gebräuchlichen Reaktionen identifiziert wurden. Im wasserlöslichen Anteil des Alkoholextraktes fanden sich kleine Mengen eisengrünender Gerbstoffe und eine unbedeutende Quantität von Trauben- oder Invertzucker (Phenylglukosazon vom Fp. 204°). Basische Stoffe ließen sich durch die Alkaloidreagentien nicht nachweisen.

4. Im lauwarm bereiteten Wasserauszug ließen sich Chloride, Sulfate, Nitrate, Phosphate und Salze der Apfelsäure (durch die Reaktion von Denigés) feststellen. Im kochend hergestellten Wasserauszug ließ sich auch Stärke feststellen.

5. Die schwarze Farbe der Fruchtschale gab der Vermutung Raum, daß ein Phytomelan vorliege; da aber der dunkle Farbstoff durch zehnprozentige Lauge in Lösung gebracht und durch Schultze'sches Reagens zerstört wird, ist anzunehmen, daß es sich nicht um Phytomelane, sondern um Phlobaphene handelt.

6. Zur Prüfung auf Fermente ließ man die Früchte zunächst keimen. Dies stieß auf Schwierigkeiten; erst als man die Früchte den ganzen Winter hindurch allen Witterungseinflüssen ausgesetzt hatte, gelang es, einen Teil zum Keimen zu bringen.

Lipasen sind nachweisbar, doch ist ihre Wirksamkeit nur gering; saure Reaktion des Mediums begünstigt den Vorgang nicht.

10 g Keimlinge wurden mit 80 g frischem Olivenöl zu einer Emulsion verrieben, 1 g zehnprozentiger Chloralhydratlösung zugesetzt und die Mischung im mit Watte verschlossenen Kolben digeriert; von Zeit zu Zeit entnahm man eine Probe, extrahierte diese mit Petroläther und bestimmte die Säurezahl des extrahierten

Öles; die Säurezahl stieg von 1·3 nach zwölf Stunden auf 19·4, nahm aber dann nur mehr wenig zu, so daß sie nach acht Tagen 25·1 betrug. Eine mit zwei Tropfen zehnpromzentiger Essigsäure versetzte Parallelprobe ergab nahezu gleiche Werte. Der Zusatz einiger Tropfen einer einpromzentigen Sublimatlösung verhinderte die Spaltung.

Eine Diastase ist ebenfalls nachweisbar, doch geht der Stärkeabbau nur langsam vonstatten; das Optimum der Wirkung ergibt sich bei 50 bis 60°, bei 70 bis 80° wird das Enzym unwirksam.

10 g Keimlinge wurden mit der dem zehnfachen Trockengewicht entsprechenden Menge Wasser verrieben und zwölf Stunden im verschlossenen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur digeriert; dann kolierte man und filtrierte die trübe Flüssigkeit; je 20 cm³ des Filtrats mischte man mit 20 cm³ einer einpromzentigen Lösung von Lintner'scher Stärke, setzte nach gutem Mischen einige Tropfen Toluol zu und digerierte im verschlossenen Kolben bei 50°; der Stärkeabbau begann nach etwa 30 Minuten (violette Jodreaktion), doch verschwand die Jodreaktion erst nach 24 bis 25 Stunden. Eine vorher zum Kochen erhitzte Parallelprobe zeigte in der gleichen Zeit keine Änderung der blauen Jodreaktion.

Wahrscheinlich sind auch Oxydasen vorhanden; wenigstens zeigte ein wie oben bereiteter Wasserauszug der Keimlinge eine kräftige Wirkung auf Guajaktinktur.

Die quantitative Analyse der Früchte ergab folgende Resultate:

1. 8·660 g Trockensubstanz gaben 0·890 g Petrolätherextrakt und 0·2243 g Ätherextrakt.

2. 18·083 g Trockensubstanz wurden mit Wasser erschöpft, die Extrakte auf einen Liter gebracht; 100 cm³ dieser Lösung ergaben 0·1318 g Trockenrückstand und 0·0622 g Extraktasche; 300 cm³ derselben Lösung ergaben 0·0673 g Polysaccharide; 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 4·57 cm³ n/10-Lauge (Faktor 0·891); 100 cm³ derselben Lösung lieferten mit Fehling'scher Lösung nur Spuren von Cu₂O; auch Gerbstoffe waren nicht quantitativ bestimmbar.

3. 2·7125 g Trockensubstanz lieferten nach Vornahme der Korrekturen 0·3345 g Furolphlorogluzid und 0·0098 g Methylfurolphlorogluzid.

4. 2·7125 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 4·42 cm³ n-Schwefelsäure.

5. 0·9166 g Trockensubstanz ergaben 0·0493 g Gesamtasche.

6. 2·7378 g Trockensubstanz lieferten nach der Wender-Methode 0·6943 g Rohfaser.

7. 2·7125 g Trockensubstanz gaben nach dem Verfahren von Baumert und Bode 0·6399 g Stärke.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

In Petroläther lösliche Stoffe.....	10·28	Rohfaser	25·35
» Äther »	2·59	Pentosane.....	11·19
» Wasser »	7·29	Methylpentosane	0·36
Extraktasche	3·44	Stärke.....	23·56
Lösliche Polysaccharide	1·24	Stickstoff	2·28
Freie Säure (als KOH).....	1·26	Rohprotein	14·25
Reduzierender Zucker.....	Spur	Gesamtasche	5·37
Gerbstoffe.....	Spur		

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XIX. Zur Chemie der Rinden

VI. Mitteilung

Gemeinsam mit jüngeren Fachgenossen

von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

19. Purpurweide

(*Salix purpurea* L.)

bearbeitet von Chaim Leib Scherzer.

Zur Verarbeitung gelangten 6 kg lufttrockener Rinde, die bei Groß-Enzersdorf gesammelt worden waren. Bezüglich der chemischen Bestandteile liegen nur einige Angaben über den Gehalt an Salicin und Populin vor.¹

Das Material wurde wie in den früheren Fällen zunächst mit 95prozentigem Alkohol ausgekocht; aus diesen Lösungen schied sich beim Erkalten ein ziemlich reichlicher Niederschlag aus, der abfiltriert und auf Grund seiner Löslichkeitsverhältnisse mit dem Petrolätherauszug vereinigt wurde.² Dieser bildet eine dunkle, halbflüssige Masse, die eine Verseifungszahl von 144.5 zeigte und über 30% unverseifbare Stoffe enthielt. Das Rohfett verseifte man mit alkoholischer Kalilauge und verarbeitete das Reaktionsprodukt in bekannter Weise. Die Fettsäuren zeigten die Jodzahl 54.5 und waren größtenteils fest. Die verfügbare Menge gestattete nicht die Gewinnung der analysenreinen Komponenten, doch ist es auf Grund der Beobachtungen wahrscheinlich, daß Öl-, Palmitin- und Stearinsäure vorhanden sind. Die unverseifbaren Anteile unterwarf man einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol. Die darin am schwersten löslichen Anteile zeigten einen niedrigen Schmelzpunkt; man entfärbte sie zunächst durch längeres Kochen mit Tierkohle in Trichloräthylenlösung, trennte durch Behandlung mit Eisessig darin leichter lösliche Anteile ab und krystallisierte schließlich öfters aus Petroläther um. Auf diese Weise erhielt man einen in glänzenden Blättchen krystallisierenden Stoff, der bei 63° schmolz und in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich war, sich nicht acetylieren ließ und kein Brom addierte. Die Analyse zeigte, daß ein Kohlenwasserstoff vorliegt.

¹ Wehmer, Pflanzenstoffe, 1911, p. 128.

² Bezüglich des analytischen Ganges siehe Monatshefte der Chemie, 44, 247 (1923).

Analyse:

5.203 mg Substanz gaben 16.120 mg CO₂ und 6.935 mg H₂O, daher C = 84.53 %, H = 14.92 %.

Aus den Mutterlaugen des Kohlenwasserstoffes sowie aus den in Alkohol etwas leichter löslichen Fraktionen des Stoffgemenges gewann man einen Körper, der bei 76–78° schmolz und Alkoholcharakter zeigte; wahrscheinlich handelt es sich um Cerylalkohol, doch konnte der Körper nicht analysenrein gewonnen werden. In den folgenden, in Alkohol leichter löslichen Fraktionen überwog das Hesse'sche Phytosterin. Es wurde aus Essigester in Nadeln krystallisiert erhalten, zeigte die bekannten Farbenreaktionen und lieferte ein in Blättchen krystallisierendes Acetylprodukt vom Fp. 119°. (Das Sterin selbst schmolz bei 134–135°).

Analyse:

4.626 mg Substanz gaben 13.795 mg CO₂ und 4.720 mg H₂O, daher C = 81.32 %, H = 11.33 %.

Berechnet für C₂₈H₄₆O₂: C = 81.09 %, H = 11.19 %.

Aus den letzten Mutterlaugen der fraktionierten Krystallisation fiel in sehr geringer Menge ein in fächerartig gruppierten Nadeln krystallisierender Stoff aus, der bei 240° schmolz und eine rosenrote Cholestolreaktion zeigte. Die Analyse mußte mit einer sehr kleinen Substanzmenge ausgeführt werden und kann daher nicht als sicher angesehen werden.

Analyse:

1.630 mg Substanz gaben 4.600 mg CO₂ und 1.72 mg H₂O, daher C = 76.96 %, H = 11.72 %.

Der Körper liefert ein in Nadeln krystallisierendes Acetylprodukt.

2. Der Ätherauszug enthielt dieselben Stoffe wie der mit Petroläther gewonnene.

3. Im Alkoholauszug fanden sich reichlich Phlobaphene vor, deren Menge etwa 5% des Rindengewichtes betrug. Auch Gerbstoffe sind reichlich vorhanden. Sie liefern in der Kalischmelze Brenzkatechin.

Reaktionen:

Eisenchlorid gibt eine grüne Färbung, später Fällung; Kupferacetat, Bleizucker, Kochsalzgelatine, Kaliumbichromat, Zinnchlorid: braune Fällungen; Brucin: graue Fällung; Bromwasser: gelber Niederschlag.

Ferner ist im Alkoholauszug Invertzucker vorhanden.

Nachweis:

Darstellung des Osazons vom Fp. 205°. 100 cm³ einer Lösung, die im 2 dm-Rohr 0.4° Ventzke nach links drehte, reduzierten aus Fehling'scher Lösung 0.2925 g Kupfer; daher in 100 cm³ 0.107 g Dextrose und 0.059 g Fruktose.

Salicin konnte in der Rinde nur in sehr geringer Menge enthalten sein; denn trotz seiner leichten Isolierbarkeit gelang es nicht, eine merkliche Quantität des Stoffes zu gewinnen.

4. Der Wasserauszug, dessen Menge etwa 8 % des Rinden-
gewichtes betrug, enthielt amorphe Kohlehydrate und Salze. Diese
Stoffe wurden nicht weiter untersucht.

20. Robinie

(*Robinia Pseudacacia* L.)

bearbeitet von Chaim Leib Scherzer.

Die Rinde dieses Baumes ist schon mehrfach Gegenstand
chemischer Untersuchungen gewesen.¹ Trotzdem schien eine neuer-
liche Analyse, besonders mit Rücksicht auf etwa vorhandene Sterine,
nicht überflüssig. Das Material im Gewichte von 14 kg stammte aus
dem Votivpark in Wien.

Der Petrolätherextrakt stellte eine halbfeste schwarzgrüne
Masse dar (Säurezahl 135·4, Jodzahl 86·6, unverseifbare Anteile
etwa 25 %). Dieses Rohfett wurde zunächst verseift. Die Trennung
der unverseifbaren Stoffe gestaltete sich in diesem Falle schwierig.
Die in Essigester und Alkohol am schwersten löslichen Anteile
lieferten nach oftmaligem Umfällen aus Trichloräthylen, Petroläther
und Azeton ein Produkt, das bei 77—79° schmilzt und ein bei 65°
schmelzendes Acetylprodukt liefert. Es ist kaum zu bezweifeln, daß
es sich um Cerylalkohol handelt, obwohl die Analyse keine be-
friedigend übereinstimmenden Werte lieferte.

Analyse:

4·328 mg Substanz gaben 12·709 mg CO₂ und 5·550 mg H₂O, somit C = 80·11 %,
H = 14·25 %, während sich für C₂₆H₅₄O: C = 81·67 % und H = 14·13 %
berechnen.

Aus den in Alkohol etwas leichter löslichen Fraktionen ließen
sich keine Stoffe isolieren, die mit Sicherheit als einheitlich be-
trachtet werden konnten. Schließlich schmolz die Substanz ziemlich
konstant bei 69—70°; ihr Verhalten und ihre Zusammensetzung
entsprachen der eines Wachsalkohols.

Analyse:

3·708 mg Substanz lieferten 10·935 mg CO₂ und 4·769 mg H₂O, somit C = 80·45 %,
H = 14·39 %.

Es ist nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht wahrscheinlich,
daß hier ein niedrigeres Homologes des Cerylalkohols vorliegt. Ein
Kohlenwasserstoff konnte nicht isoliert werden.

In den in Alkohol am leichtesten löslichen Anteilen fand sich
hauptsächlich das Hesse'sche Phytosterin. Das gut krystallisierte
Präparat schmolz bei 135°, das Acetylprodukt bei 119°.

Da etwa 1 g Substanz zur Verfügung stand, wurde die Trennung
der beiden Komponenten (Stigmasterin und Sitosterin) nach dem

¹ Wehmer, Pflanzenstoffe, 1911, p. 349, 828.

Verfahren von Windaus und Hauth¹ vorgenommen. Bei der Bromierung der Acetylprodukte wurde nur eine sehr geringe Menge des Tetrabromacetylstigmasterins gewonnen, so daß dessen Weiterverarbeitung nicht möglich war; dagegen gelang es leicht, aus dem Dibromacetylzitosterin (Fp. 112°) zu dem reinen Acetylzitosterin (Fp. 127°) und dessen Muttersubstanz (Fp. 137°) zu kommen. Das ursprüngliche Gemisch enthielt mehr als 90% Zitosterin.

Die bei der Verseifung des Rohfettes erhaltenen Fettsäuren bestanden aus Ölsäure (identifiziert durch die Oxydation zu Dioxy-stearinsäure vom Fp. 135°), ferner Palmitin- und Stearinsäure, vielleicht auch noch aus einer niedriger schmelzenden Fettsäure (Myristinsäure?).

2. Der Ätherauszug ergab keine anderen Produkte wie der Petrolätherextrakt. Harzkörper waren nicht nachweisbar.

Im Alkoholauszug fanden sich reichlich Phlobaphene vor, die in bekannter Weise gereinigt, ein lehmfarbiges Pulver bildeten. Weiters waren Gerbstoffe vorhanden, die in der Kalischmelze Brenzkatechin abspalteten.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid gab eine Grünfärbung, später eine dunkelgrüne Fällung; Kupferacetat: graugrüner Niederschlag; Kaliumbichromat, Zinnchlorid, Natriumnitrit-Salzsäure: braune Fällungen; Bromwasser: gelber Niederschlag; Brucin, Kochsalzgelatine, Formalinsalzsäure, Bleiessig: blaß graugelbliche Fällungen.

Ferner fand sich Invertzucker vor, der durch die Darstellung des Phenylglukosazons nachgewiesen wurde. Ein nach dem Stas-Otto-Verfahren bereiteter weinsaurer Alkoholextrakt ergab starke Fällungen mit Alkaloidreagentien (Kaliumquecksilberjodid), Phosphormolybdänsäure, Kieselwolframsäure); der weitere Verlauf der Untersuchung machte es wahrscheinlich, daß nicht zyklische Alkaloide, sondern Basen der Cholingruppe vorliegen. Glukoside waren nicht mit Sicherheit nachweisbar.

4. Der Wasserauszug ergab nur wenig pektinartige Kohlehydrate. Reichlicher sind Salze vorhanden. Hier sowie in dem mit verdünnter Salzsäure bereiteten Extrakt ließen sich Phosphorsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Weinsäure vorwiegend als Kalksalze nachweisen.

Quantitative Bestimmungen:

1. Die frische Rinde enthielt 47.5% Wasser. 2. 9.099 g Trockensubstanz gaben 0.2685 g in Petroläther, 0.1369 g in Äther und 1.032 g in 95prozentigem Alkohol lösliche Stoffe und 4.4032 g Rohfaser. 3. 1.757 g Trockensubstanz verbrauchten nach Kjeldahl 3.7 cm³ H₂SO₄ (1 cm³ = 0.00892 g N). 4. 1.1415 g Trockensubstanz gaben 0.0807 g Asche. 5. 20.3725 g Trockensubstanz wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1000 cm³ gebracht; 300 cm³ dieser Lösung gaben 0.044 g lösliche Polysaccharide; 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 1.5 cm³ Lauge, 1 cm³ = 0.03882 g KOH; 200 cm³ lieferten 0.276 g Trockenrückstand, 100 cm³ gaben bei der Entgerbung nach der offiziellen Methode 0.102 g Rückstand, somit in 100 cm³ 0.036 g Gerbstoff; der reduzierende Zucker war in 100 cm³ nicht sicher bestimmbar.

¹ Berl. Ber., 40, 3682 (1907).

In 100 Teilen Trockensubstanz:

in Petroläther lösliche Stoffe	2.95	Gerbstoffe	1.75
in Äther lösliche Stoffe	1.50	lösliche Polysaccharide	0.72
in Alkohol lösliche Stoffe	11.35	Gesamtstickstoff	1.87
in Wasser lösliche Stoffe	6.77	Rohprotein	11.69
freie Säure (als KOH)	2.85	Rohfaser	48.38
reduzierender Zucker	Spur	Gesamtasche	7.07

21. Johannisbrotbaum*(Ceratonia siliqua L.)*

bearbeitet von Chaim Leib Scherzer.

Über die Rinde existieren nur wenige ältere Angaben.¹ Das Material, teils aus Zweigrinde, teils aus borkenreicher Stammrinde bestehend, wog 4 kg und stammte aus dem Karmelgebirge bei Haifa (Palästina). Da die Ausbeute an löslichen Stoffen nur sehr gering war, konnte nur eine vorläufige Untersuchung vorgenommen werden.

In den verseifbaren Anteilen des Petrolätherauszuges ließen sich Palmitin- und Stearinsäure neben flüssigen Fettsäuren nachweisen. In den unverseifbaren Partien fand sich ein in Äther schwer lösliches Stoffgemisch mit der Schmelzlinie 68—72°, wahrscheinlich Wachsalkohole und Kohlenwasserstoffe enthaltend, ferner das Hesse'sche Phytosterin (Fp. 135°) und in den Mutterlaugen des letzteren ein in fächerförmig gruppierten Nadeln krystallisierender Stoff vom Fp. 260 bis 262°, der eine violette Cholestolreaktion gibt und ein gut krystallisierendes Acetylprodukt vom Fp. 164° liefert.

Analyse:

4.502 mg Substanz gaben 11.680 mg CO₂ und 4.310 mg H₂O, somit C = 70.78 %, H = 10.77 %.

Da die Reinheit des obigen Körpers nicht sichergestellt ist, sind diese Zahlen nur als vorläufige zu betrachten.

Im Ätherauszug der Rinde waren amorphe Harzstoffe teils saurer, teils neutraler Natur nachweisbar.

Die Hauptbestandteile des Alkoholauszuges waren Phlobaphene und Gerbstoffe, woran die Rinde sehr reich ist.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid gibt eine grüne Färbung, später Fällung; Kupferacetat: grünliche Fällung; Bleiacetat, Bromwasser: gelbe Niederschläge; Kochsalzgelatine, Brucin, Formaldehyd-Salzsäure: gelbliche Niederschläge; Kaliumbichromat, Natriumnitrit-Salzsäure braungelbe Fällungen.

Außerdem enthält der Alkoholauszug Invertzucker mit stark überwiegender Glukose.

Der Wasserauszug wurde nicht untersucht.

¹ Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, 318.

22. Spindelbaum

(Euonymus europaea L.)

bearbeitet von Wilhelmine Romanofsky.

Die Rinde dieses Baumes ist chemisch nur wenig untersucht; von Wichtigkeit ist nur die Auffindung des Dulcits in der Kambialschicht (von Kubel¹ zuerst als Evonymit beschrieben, von Gilmer² als Dulcit erkannt, 1862). Hingegen ist die Rinde einer verwandten, amerikanischen Art (*Euonymus atropurpurea*) in neuerer Zeit eingehender chemisch studiert worden.³ Das Material war in der Umgebung von Oberhollabrunn (Niederösterreich) gesammelt worden und wog lufttrocken 5 kg.

Aus den heiß bereiteten alkoholischen Auszügen schied sich beim Erkalten ein reichlicher Niederschlag (A) ab, den man abfiltrierte. Dieser Niederschlag war zum Teil in Wasser löslich (a), während ein anderer Teil (b) im heißen Wasser wachsartig zusammenschmolz. Die Substanz a ließ sich durch Umkrystallisieren aus Wasser und 50prozentigem Alkohol leicht reinigen und als Dulcit erkennen. Die Ausbeute ist nicht unerheblich (1—1.5% der lufttrockenen Rinde). Der Schmelzpunkt lag bei 188°, die Oxydation mit Salpetersäure ergab Schleimsäure, die durch den Fp. 211° und die Analyse identifiziert wurde.

Analyse:

4.336 mg Substanz gaben 5.490 mg CO₂ und 2.000 mg H₂O, somit C = 34.53% und H = 5.17%.

Berechnet für C₆H₁₀O₈: C = 34.28%, H = 4.80%.

Weiters wurde der bisher noch nicht beschriebene Dulcithexacinnamoyl ester nach dem Verfahren von E. Fischer⁴ dargestellt.

0.48 g feinst pulverisierter, gebeutelter und bei 120° getrockneter Dulcit wurden mit einer auf 0° abgekühlten Mischung von 4 g frisch destilliertem Zimtsäurechlorid (9 Mol.), 3 g Chinolin und 15 cm³ Chloroform übergossen und hierauf bei gewöhnlicher Temperatur so lange auf der Maschine geschüttelt, bis der größte Teil des Dulcits gelöst war, was mehrere Tage erforderte. Man filtrierte sodann ab, schüttelte die Chloroformlösung mit zehnprozentiger Schwefelsäure, dann wiederholt mit Wasser aus, versetzte sie hierauf mit Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung und goß die Mischung in 130 cm³ gekühlten Methylalkohol ein. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde wiederholt aus Essigester umkrystallisiert. Das Produkt bildet ein krystallinisches Pulver vom Fp. 232—233°.

Analyse:

3.437 mg Substanz gaben 9.402 mg CO₂ und 1.667 mg H₂O, somit C = 74.61% und H = 5.44%.

Berechnet für C₆₀H₅₀O₁₂: C = 74.82%, H = 5.24%.

¹ Kubel, Journ. f. prakt. Chemie, 85, 372.

² Gilmer, Liebigs Annal., 123, 372.

³ Rogerson, Chem. Zentralbl., 1900, II, 1036.

⁴ Chem. Zentralbl., 1914, I, 346.

Verseifung:

0.4744 g Ester verbrauchten 7.12 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.02383 g KOH), daher die Verseifungszahl 357.8; berechnet für Hexacinnamoyldulcit 349.7, für die Penta- Verbindung 337; es liegt also die Hexaverbindung vor.

Der oben erwähnte wachsartige Anteil (b) ließ sich durch Krystallisation nicht aufarbeiten und mußte daher verseift werden. Die unverseifbaren Anteile bestanden hauptsächlich aus Cerylalkohol.

Analyse:

4.620 mg Substanz gaben 13.75 mg CO₂ und 5.930 mg H₂O, somit C = 81.17 % und H = 14.39 %.

3.396 mg Substanz lieferten 10.130 mg CO₂ und 4.370 mg H₂O, somit C = 81.35 % und H = 14.42 %.

Berechnet für C₂₆H₅₄O: C = 81.67 % und H = 14.13 %.

Der verseifbare Anteil lieferte nur so geringe Mengen von Säuren, daß die Hauptmenge des Cerylalkohols als ursprünglich in freiem Zustande vorhanden angenommen werden muß.

Das alkoholische Filtrat der eingangs erwähnten Ausscheidung A wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen. Das Rohfett verseifte man; aus den unverseifbaren Anteilen erhielt man eine in Essigester und Petroläther schwerer lösliche Partie, die bei etwa 63—65° schmolz und anscheinend einen Kohlenwasserstoff enthielt, der jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnte; daneben fand sich in kleinerer Menge Cerylalkohol. Aus den in Essigester leichter löslichen Anteilen ließ sich durch öfteres Umkrystallisieren aus Petroläther und Alkohol das Hesse'sche Phytosterin gewinnen. Es schmolz bei 134—136°, das Acetylprodukt bei 117—119°; das letztere wurde analysiert.

Analyse:

4.287 mg Substanz gaben 12.720 mg CO₂ und 4.50 mg H₂O, somit C = 80.92 % und H = 11.76 %.

Berechnet für C₂₈H₄₆O₂: C = 81.09 % und H = 11.19 %.

Von einer Trennung des Produktes in seine beiden Komponenten wurde abgesehen. Die aus dem verseiften Anteil des Rohfettes gewonnenen Fettsäuren waren nur zum geringeren Teile flüssig; die festen Fettsäuren wurden in bekannter Weise gereinigt und getrennt, sie bestanden im wesentlichen aus Palmitin- und Stearinsäure.

Palmitinsäure:

Fp. 61°. 14.760 mg Substanz verbrauchten zur Neutralisation 2.571 cm³ n/45 Lauge, daher der Neutralisationswert 216.6; 13.840 mg Substanz verbrauchten 2.368 cm³ derselben Lauge, Neutralisationswert 212.7, berechnet 219.

Stearinsäure:

Fp. 68°. 12.690 mg Substanz verbrauchten 2.046 cm³ derselben Lauge, Neutralisationswert 200.5, berechnet 197.

Der Ätherauszug lieferte nichts Bemerkenswertes.

Im Alkoholauszug waren Phlobaphene enthalten, die ein hellbraunes Pulver bildeten; ferner Gerbstoffe,¹ die, mittels der Bleisalze abgetrennt, eine amorphe, braune Masse darstellten.

Reaktionen:

Eisenchlorid: grüne Färbung und Fällung, Kupferacetat, Kaliumbichromat, Ätzkalk, Ätzbaryt, Uranylacetat: braune Niederschläge; Bleiacetat, Bromwasser, Zinnchlorid: gelbe Fällungen; Kochsalzgelatine graugelber Niederschlag.

In der Kalischmelze spalten die Gerbstoffe bei 170° einen krystallisierenden Körper ab, der aus der in Wasser gelösten und angesäuerten Schmelzmasse mit Äther ausgeschüttelt und durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Er bildet feine, glänzende Nadelchen, die bei 195—197° unter Zersetzung schmelzen. Mit Protokatechusäure ist er sicher nicht identisch, da er mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion liefert. Näheres konnte wegen Substanzmangels nicht ermittelt werden.

Analyse:

3.537 mg Substanz gaben 7.203 mg CO₂ und 1.530 mg H₂O, somit C = 55.54 % und H = 4.85 %.

3.705 mg Substanz gaben 7.54 mg CO₂ und 1.64 mg H₂O, daher C = 55.50 % und H = 4.96 %.

Endlich findet sich im Alkoholauszug noch Invertzucker, dessen Anwesenheit durch die Darstellung des Phenylosazons (Fp. 205°) nachgewiesen wurde. Der Wasserauszug der Rinde wurde nicht untersucht.

Ein Vergleich der vorliegenden Befunde bei *Euonymus europaea* mit den Ergebnissen einer Untersuchung der Rinde von *E. atropurpurea* durch H. Rogerson (l. c.) ergibt folgendes:

1. in beiden Rinden findet sich Dulcit,
2. die von Rogerson beobachtete β -Furankarbonsäure wurde nicht gefunden,
3. die von Rogerson als Euonysterol und Homoeuonysterol beschriebenen Sterine sind, nach den vorliegenden Angaben zu schließen, nichts anderes als verschieden reine Präparate des Hesse'schen Phytosterins, das auch in der europäischen Rinde gefunden wurde. Hingegen fehlen in der letzteren die von Rogerson angegebenen hochschmelzenden Sterine, die er als Atropurol und Eonymol bezeichnet;
4. Rogerson gibt für die amerikanische Rinde Öl-, Linol-, Palmitin- und Cerotinsäure an; in der europäischen Rinde wurden Palmitin- und Stearinsäure gefunden, hingegen nicht Cerotinsäure; dagegen dürften Öl- und Linsäure ebenfalls vorhanden sein,
5. das für *E. atropurpurea* angegebene Citrullol (Fp. 285—290°) wurde in *E. europaea* nicht beobachtet,

¹ Die Angabe von Dekker, daß *Euonymus europaea* keinen Gerbstoff enthalte, ist unrichtig (Die Gerbstoffe, 1913, S. 196).

6. hingegen ist der in der europäischen Rinde reichlich vorkommende Cerylalkohol für die amerikanische Rinde nicht angegeben.

Die beiden Rinden scheinen also größere chemische Unterschiede aufzuweisen als bei der nahen Verwandtschaft der beiden Arten von vornherein anzunehmen war.

23. Götterbaum

(*Ailanthus glandulosa* Desf.)

bearbeitet von Pauline Bomberg.

Die einschlägige Literatur ist geringfügig und meist älteren Datums.¹ Das Material stammte aus dem Augarten in Wien; zur Verarbeitung kamen 5 kg lufttrockener Rinde von jungen Stämmen und Ästen ohne Borke.

Das gemahlene Rohmaterial wurde zunächst mit Alkohol ausgekocht; aus den so erhaltenen Lösungen schied sich beim Erkalten eine voluminöse braune Substanz (A) ab, die man abfiltrierte. Da die Bemühungen, diesen Körper zu reinigen, erfolglos blieben, griff man wieder zur Verseifung. Der unverseifbare Anteil war ein Gemisch mit der Schmelzlinie 64—74°, das in folgender Weise in seine Bestandteile zerlegt wurde: man löste in heißem Trichloräthylen auf, saugte den beim Abkühlen ausfallenden Niederschlag (a) ab, befreite die Mutterlauge vom Lösungsmittel und nahm mit heißem Alkohol auf, wobei ein Teil der Substanz in Form geschmolzener Tröpfchen ungelöst blieb (b). Die Partie a gab nach zweimaligem Umfällen aus Petroläther ein Produkt vom konstanten Fp. 79°, das sich als Cerylalkohol erwies.

Analyse:

3.946 mg Substanz gaben 11.739 mg CO₂ und 5.193 mg H₂O, somit C = 81.16 %, H = 14.73 %.

Berechnet für C₂₆H₅₄O: C = 81.67 %, H = 14.13 %.

Das Acetylprodukt schmolz bei 65°.

Analyse:

3.722 mg Substanz lieferten 10.837 mg CO₂ und 4.428 mg H₂O, daher C = 79.43 %, H = 13.31 %.

Berechnet für C₂₈H₅₆O₂: C = 79.17 %, H = 13.30 %.

Aus der Partie b ließ sich durch Umkrystallisieren aus Petroläther und Äther ein Körper vom Fp. 68° gewinnen, der mikroskopische Nadelchen bildet, optisch inaktiv und nicht acetylierbar ist und kein Brom addiert. Die Analyse zeigt, daß ein Kohlenwasserstoff vorliegt.

Analyse:

3.664 mg Substanz lieferten 11.480 mg CO₂ und 4.696 mg H₂O, somit C = 85.47 %, H = 14.34 %.

¹ Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, 407.

Aus dem verseifbaren Anteil des oben erwähnten Produktes A erhielt man ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure, die durch Fraktionierung der Magnesiumsalze voneinander getrennt wurden.

Palmitinsäure:

Fp. 62°. 7·064 mg Substanz verbrauchten 1·259 cm³ n/45 Lauge, daher Neutralisationswert 222·2, berechnet 219·1.

Stearinsäure:

Fp. 69°. 2·325 mg Substanz verbrauchten 0·378 cm³ n/45 Lauge, daher Neutralisationswert 202·7, berechnet 197·6.

Das Produkt A ist somit ein Gemisch von Cerylpalmitat und -stearat mit einem Kohlenwasserstoff.

Das alkoholische Filtrat von A wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit warmem Wasser behandelt. Die in Wasser unlöslichen Anteile (B) trocknete man im Vakuum bei Zimmertemperatur und extrahierte sie mit Petroläther. Das aus diesem Lösungsmittel erhaltene Rohfett, eine dunkle, salbenartige Masse bildend, zeigte eine Säurezahl von 64 und eine Verseifungszahl von 152, war also reich an unverseifbaren Anteilen. Es wurde verseift und lieferte hierbei an unverseifbaren Stoffen erstens einen Körper, der seinem ganzen Verhalten nach als Cerylalkohol anzusehen, aber trotz zahlreicher Krystallisationen aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht auf den Fp. 79° zu bringen war, sondern konstant bei 75—76° schmolz und bei der Analyse etwas zu niedrige C-Werte ergab.

Analyse:

4·038 mg Substanz gaben 11·887 mg CO₂ und 5·20 mg H₂O, somit C = 80·31 %, H = 14·41 %.

3·810 mg Substanz gaben 11·181 mg CO₂ und 4·884 mg H₂O, somit C = 80·06 %, H = 14·34 %.

Berechnet für C₂₆H₅₄O: C = 81·67 %, H = 14·13 %.

Es scheint, als ob der Cerylalkohol mit einem zweiten, niedriger molekularen und schwer abtrennbaren Alkohol verunreinigt wäre. Ähnliches ist auch schon in anderen Fällen beobachtet worden.¹ Eine Verunreinigung durch den oben erwähnten Kohlenwasserstoff kommt nicht in Frage, da durch diese eine Erhöhung des C-Gehaltes bedingt würde.

Der zweite, in Äther, Alkohol und Petroläther leichter lösliche Stoff des unverseifbaren Anteils erwies sich als das Hesse'sche Phytosterin, das durch den Fp. 135°, die bekannten Farbenreaktionen und die Analyse identifiziert wurde.

Analyse:

3·005 g Substanz lieferten 9·22 mg CO₂ und 3·27 mg H₂O, daher C = 83·67 %, H = 12·09 %.

Berechnet für C₂₆H₄₄O: C = 83·85 %, H = 11·82 %.

¹ Siehe oben bei *Robinia*, ferner Monatshefte für Chemie, 47, 167 (1926).

Im verseifbaren Anteil des Rohfettes fanden sich Palmitin- und Stearinsäure, die in bekannter Weise getrennt und analysenrein erhalten werden konnten.

Palmitinsäure, Fp. 62°:

0.2652 mg Substanz gaben 0.7251 g CO₂ und 0.3059 g H₂O, somit C = 74.59 %, H = 12.91 %.

Berechnet für C₁₆H₃₂O₂: C = 74.93 %, H = 12.58 %.

Stearinsäure, Fp. 69–70°:

0.2511 g Substanz gaben 0.6987 g CO₂ und 0.2814 g H₂O, daher C = 75.91 %, H = 12.54 %.

Berechnet für C₁₈H₃₆O₂: C = 75.95 %, H = 12.64 %.

Die flüssigen Fettsäuren zeigten die Jodzahl 87 und bestanden demzufolge fast ganz aus Ölsäure.

2. Der Ätherauszug ergab nichts Bemerkenswertes.

3. Im Alkoholauszug fanden sich reichlich Phlobaphene, die in Form eines rotbraunen Pulvers erhalten wurden, ferner Gerbstoffe, die dem Protokatechutypus angehören. Sie wurden mittels der Bleisalze abgetrennt und bildeten eine rotbraune, hygroskopische Masse.

Reaktionen der Gerbstoffe:

Eisenchlorid: grüne Färbung und Fällung; Kupferacetat: brauner Niederschlag; Brucin, Kochsalz-Gelatine: graugelbliche Fällungen; Kaliumbichromat, Kalkwasser: braune Niederschläge; Bleizucker, Bromwasser: gelbe Fällungen.

Weiters enthält der Alkoholauszug Invertzucker.

100 cm³ einer Lösung, die aus Fehling'scher Lösung 6.840 g metallisches Kupfer reduzierte, drehten im 2 dm-Rohr 1.5° Ventzke nach rechts. Daraus folgt nach bekannter Rechnung, daß in 100 cm³ 2.58 g Glukose und 1.19 g Fruktose enthalten sind.

Endlich ist noch im Alkoholauszug ein Bitterstoff vorhanden, der in ähnlicher Weise isoliert werde, wie sie D. Hooper¹ bei *Ailanthus excelsa* angewandt hatte.

Am besten verfährt man so, daß man die Rinde mit Wasser auskocht, den Extrakt mit Alkohol aufnimmt und den Rückstand der Alkohollösung neuerlich mit Wasser behandelt. Die wässrige Lösung wird mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit H₂S entbleit und der Bitterstoff mit Tannin gefällt. Der Niederschlag wird mit frisch bereitetem Bleihydroxyd verrieben und die Masse mit Alkohol ausgekocht. Man erhält nach dem Verdampfen des Alkohols den Bitterstoff als eine braunrote, gelatinöse Masse von sehr bitterem Geschmacke, die in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwerer löslich ist und mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote Färbung liefert. Die Fällbarkeit durch Tannin, Kaliumquecksilberjodid und Kieselwolframsäure weist auf einen basischen Körper hin. Die geringe Menge des Stoffes ließ keine nähere Untersuchung zu.

4. Im Wasserauszug ließen sich bloß Polysaccharide und Salze der Oxalsäure neben anorganischen Salzen nachweisen.

¹ Pharmac. Journal, London, 1895, 245.

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XX. Zur Chemie milchsaftführender Pflanzen

3. Mitteilung

Von

Eugen Huppert, Hans Swiatkowski und Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

Im Anschlusse an zwei frühere Arbeiten¹ über milchsaftführende Pflanzen, und zwar aus der Gruppe der Cichoriaceen (Ordnung der Kompositen), wird in der vorliegenden Mitteilung über die Untersuchungsergebnisse bei zwei Euphorbiaceen berichtet. Über die Chemie der artenreichen Gattung *Euphorbia* liegt eine ziemlich umfangreiche Literatur vor, auf die noch unten zurückzukommen sein wird.

1. *Euphorbia Cyparissias* L.

Es wurde die ganze (blühende) Pflanze ohne die Wurzel und außerdem der Milchsaft für sich untersucht. Die speziell auf diese Art bezügliche Literatur ist nicht umfangreich und älteren Datums.² Das Material stammte aus der Umgebung Wiens, es war im Mai gesammelt worden und wog lufttrocken 15 kg. Der Milchsaft, der hauptsächlich in den obersten Stengelteilen unterhalb der Blütenstände sich vorfindet, wurde auf gewogenem Filtrierpapier aufgefangen, wo er rasch eintrocknete. Seine Gesamtmenge betrug lufttrocken 60 g.

A. Untersuchung der ganzen Pflanze.

1. Der Petrolätherauszug stellte eine dunkelgrüne, zähflüssige Masse dar. Das zur Gewichtskonstanz gebrachte Rohfett zeigte folgende Kennzahlen: Säurezahl 68.4, Verseifungszahl 139, Unverseifbares 41.6%. Zur Feststellung seiner Bestandteile unterwarf man es einer gründlichen Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, um die unverseifbaren Anteile (A) von den verseifbaren (B) zu trennen. Das Substanzgemisch A, zunächst eine braune, harzige Masse darstellend, wurde in folgender Weise aufgearbeitet: Man löste in siedendem Alkohol (unter Tierkohlezusatz), worauf sich beim Erkalten ein reichlicher, gelb gefärbter Niederschlag von gallertiger Beschaffenheit (a) abschied, den man von der Lösung (b) trennte; den Anteil (a) krystallisierte man einige Male (unter Tierkohlezusatz) aus Essigester um, bis die Substanz weiß erschien;

¹ Monatshefte, 46, 459 (1925) und 47, 681 (1926).

² Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, 441.

zur weiteren Reinigung erwies es sich am günstigsten, in so viel warmem Essigester zu lösen, daß beim Erkalten keine Abscheidung erfolgte, und dann Alkohol bis zur beginnenden Trübung zuzusetzen; der krystallinisch sich ausscheidende Körper wurde nochmals in gleicher Weise umgefällt und zuletzt aus Trichloracetylen umkrystallisiert, wobei man ihn in perlmutterglänzenden Blättchen vom konstanten Fp. 79—80° erhielt. Die Analyse zeigte, daß Cerylalkohol vorlag.

Analyse:

3·572 mg Substanz gaben 10·650 mg CO₂ und 4·453 mg H₂O, somit C = 81·34%,
H = 13·95%.

3·379 mg Substanz gaben 10·10 mg CO₂ und 4·252 mg H₂O, daher C = 81·55%,
H = 14·08%.

Da eine verhältnismäßig reichliche Substanzmenge vorlag, wurden noch zwei Derivate, nämlich das Ceryljodid und das Diceryl, dargestellt.

Das Ceryljodid¹ bereitete man, indem man den Cerylalkohol mit einem Viertel seines Gewichtes von rotem Phosphor verrieb, in die geschmolzene Masse die berechnete Menge Jod eintrug und das Gemisch durch 4 Stunden auf 115° erhitze. Das Reaktionsprodukt behandelte man wiederholt mit warmem Alkohol und Wasser und krystallisierte den unlöslichen Rückstand aus viel siedendem Alkohol und Äther um. Krystallblättchen vom Fp. 56—57°.

Analyse:

3·270 mg Substanz gaben 7·630 mg CO₂ und 3·215 mg H₂O, somit C = 63·65%,
H = 11·00%.

0·1417 g Substanz gaben 0·0673 g AgJ, somit J = 25·68%.

Berechnet für C₂₆H₅₃J: C = 63·41%, H = 10·77%, J = 25·81%.

Zur Darstellung des Diceryls² trug man in eben geschmolzenes Ceryljodid eine die berechnete Menge nur wenig überschreitende Quantität Kalium in Form dünner Blättchen ein, steigerte dann die Temperatur und hielt sie 1 Stunde auf 150°. Das Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit heißem Alkohol, Wasser und Äther behandelt und der darin nahezu unlösliche Rückstand wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Krystallinisches Pulver vom Fp. 94°.

Analyse:

4·745 mg Substanz gaben 14·871 mg CO₂ und 6·301 mg H₂O, daher C = 85·50%,
H = 14·86%.

3·628 mg Substanz gaben 11·416 mg CO₂ und 4·843 mg H₂O, somit C = 85·85%,
H = 14·94%.

Berechnet für C₅₂H₁₀₆: C = 85·48%, H = 14·52%.

Molekulargewicht nach Rast:

0·195 mg Substanz, 2·051 mg Kampfer, Depression 5·5°, daher M = 691.

0·240 mg Substanz, 1·523 mg Kampfer, Depression 9·2°, daher M = 685.

Berechnet 730.

Aus den Mutterlaugen von der Gewinnung des Cerylalkohols einschließlich der oben erwähnten Lösung (b) gewann man noch

¹ Ryon, Proc. Irish Acad. 30, Sect. B 97.

² Chem. Zentralbl., 1921, III, 1405.

durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhebliche Mengen von Cerylalkohol. Schließlich ergab sich ein reichlicher harzartiger, brauner Rückstand, aus dem mit Benzin, Äther, Essigester, Chloroform und Eisessig nichts Krystallisierbares mehr herauszuholen war. Dagegen gelang es, dadurch eine krystallinische Substanz zu isolieren, daß man die Masse wiederholt mit kaltem Methylalkohol verrieb, wobei die Weichharze in Lösung gingen und den so erhaltenen Rückstand aus siedendem Methyl- und Äthylalkohol abwechselnd umkrystallisierte, wobei schließlich eine in langen Nadeln krystallisierte Substanz gewonnen wurde, die augenscheinlich Euphorbon war (Näheres hierüber bei der Untersuchung des Milchsaftes).

Die oben erwähnte verseifbare Partie (B) wurde in bekannter Weise weiterverarbeitet; die flüssigen Fettsäuren zeigten die Jodzahl $90 \cdot 1$, bestanden also hauptsächlich aus Ölsäure; die festen Fettsäuren bildeten ein Gemisch von der Schmelzlinie $67-75^{\circ}$ und dem Neutralisationswert $186 \cdot 5$; ihre Menge war für die Aufarbeitung zu gering.

2. Der Ätherauszug, eine braune harzige Masse bildend, ergab bei der Verseifung mit alkoholischer Lauge einen unverseifbaren Teil, aus dem sich durch Lösen in Alkohol zunächst wieder Cerylalkohol isolieren ließ; aus den Mutterlaugen schied sich nach langem Stehen, am besten, wenn man die Substanz vorher in Essigester aufgenommen hatte, ein Körper in feinen Nadeln aus, die, wiederholt aus Alkohol und Essigester umgelöst, bei 170° schmolzen. Die Liebermann'sche Reaktion ergab eine Rotfärbung.

Analyse:

$2 \cdot 064 \text{ mg}$ Substanz gaben $6 \cdot 340 \text{ mg CO}_2$ und $2 \cdot 139 \text{ mg H}_2\text{O}$, somit $C = 83 \cdot 80\%$,
 $H = 11 \cdot 60\%$.

Für eine weitere Untersuchung reichte die Substanz nicht hin, möglicherweise liegt Stigmasterin vor.

Aus den früher erwähnten amorphen, nicht verseifbaren Weichharzen des Petroläther- und Ätherauszuges ließen sich weder durch Acetylierung noch durch die Kalischmelze individualisierbare Abkömmlinge darstellen; konzentrierte Salpetersäure wirkt energisch ein, doch sind auch die dabei entstehenden Nitroprodukte amorph; Pikrinsäurebildung konnte nicht konstatiert werden.

3. Der Alkoholextrakt wurde zunächst mit warmem Wasser behandelt, um die Phlobaphene abzutrennen; die wässrige Lösung fällte man zur Entfernung der Gerbstoffe mit Bleizucker und Bleiessig.

Reaktionen der Gerbstoffe: Eisenchlorid gibt Grünfärbung, später Fällung; Bleiacetat, Bromwasser, Ammonmolybdat-Salmiak: gelbe Niederschläge; Kupferacetat: grüne Fällung; Ätzbaryt, Kaliumbichromat, Brucin: braune Niederschläge.

Das Filtrat vom Gerbstoffniederschlag wurde entbleit und im Vakuum eingeeengt; dabei erfolgte die Abscheidung einer braunen

klebrigen Substanz (c), die man filtrierte; im Filtrate ließen sich Fruktose und Cholin nachweisen.

Eine Lösung, von der 100 cm^3 0.9394 g Kupfer aus Fehling'scher Lösung reduzierten, drehte im 2-dm-Rohr 3.0° Ventzke nach links; somit in 100 cm^3 : Glukose 0.0028 g , Fruktose 0.5498 g ; mit Rücksicht auf die Unvollkommenheit dieser indirekten Bestimmung ist anzunehmen, daß Glukose überhaupt nicht vorhanden war. Cholin wurde mittels der Kaliumquecksilberjodidfällung und durch die Trimethylaminbildung nachgewiesen.

Die früher erwähnte Substanz (c) brachte man auf eine Tonplatte, wobei ein pulveriges, gelbes Produkt resultierte, das sich durch Umlösen aus 70prozentigem Alkohol leicht reinigen ließ. Es bildete scharfkantige, schiefwinkelige, anscheinend monokline Blättchen, die bei 240° unter Braunfärbung schmolzen. Der Körper soll vorläufig als Euphorbin bezeichnet werden: er ist aschenfrei, geruch- und geschmacklos, bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt sublimierbar; in Wasser leicht, auch in Eisessig und wässrigem Alkohol löslich, in anderen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich.

Analyse:

4.00 mg Substanz gaben 7.885 mg CO_2 und $3.460\text{ mg H}_2\text{O}$, somit $C = 53.78\%$,

$H = 9.62\%$;

4.064 mg Substanz gaben 8.025 mg CO_2 und $3.550\text{ mg H}_2\text{O}$, somit $C = 53.85\%$,

$H = 9.77\%$;

3.369 mg Substanz gaben $0.312\text{ cm}^3\text{ N}$ (17° , 755 mm), daher $N = 10.83\%$;

4.163 mg Substanz gaben $0.400\text{ cm}^3\text{ N}$ (19° , 749 mm), daher $N = 11.07\%$.

Molekulargewicht nach Rast:

0.645 mg Substanz, 4.376 mg Kampfer, Depression 49° , $M = 120$;

0.685 mg Substanz, 5.680 mg Kampfer, Depression 40.5° , $M = 119$.

Diese Werte lassen sich am ehesten mit der Formel $C_6H_{13}NO_2$ vereinbaren, welche $C = 54.96\%$, $H = 9.92\%$, $N = 10.69\%$, $M = 131$ verlangt und nur im C-Gehalt erheblich (1%) abweicht.

Die Zusammensetzung schien auf eine Aminosäure hinzuweisen; doch stimmte damit das Verhalten nicht überein; die Substanz scheint zwar ein in langen dünnen Nadeln krystallisierendes, sehr leicht lösliches Chlorhydrat zu bilden, doch gibt sie kein Gold- oder Platindoppelsalz, ebenso wenig ein Pikrat; auch Kupfer- und Bleiacetat, Quecksilberchlorid und -nitrat liefern keine faßbaren Verbindungen. Kaliumpermanganat wirkt in der Kälte nicht oxydierend, Brom wird nicht addiert; die Substanz ist also wohl gesättigter Natur. Optische Aktivität ist nicht vorhanden oder doch sehr gering. Die Einwirkung von Essig- und Propionsäureanhydrid sowie von Benzoylchlorid lieferte amorphe, braune Produkte. Die Natur des Stoffes muß vorläufig unaufgeklärt bleiben.

4. Das mit Alkohol erschöpfte Pflanzenmaterial wurde schließlich noch mit heißem Wasser extrahiert; in diesem Auszug fanden sich Polysaccharide mit Pentosekomponenten und Salze organischer und anorganischer Säure. Weinsäure ließ sich nach

dem Fleischer'schen Verfahren¹ in Form von Weinstein analysenrein isolieren.

Analyse: 2.730 mg getrockneten Weinstens ergaben 1.278 mg Kaliumsulfat, somit $K = 21.01\%$; berechnet 20.77% .

Apfelsäure konnte nur qualitativ (durch die Reaktion von Denigès²) nachgewiesen werden; weiters fanden sich Phosphate und Sulfate neben wenig Chloriden.

Quantitative Bestimmungen:³

1. 10.8678 g Trockensubstanz lieferten 0.5636 g in Petroläther, 0.1620 g in Äther und 0.9906 g in Alkohol lösliche Stoffe.

2. 16.8046 g wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Auszüge auf 1 l gebracht; 100 cm³ dieser Lösung ergaben 0.5148 g Gesamtextrakt und 0.1114 g Extraktasche; 100 cm³ derselben Lösung verbrauchten zur Neutralisation 0.94 cm³ Lauge (1 cm³ = 0.02545 g KOH); 350 cm³ derselben Lösung ergaben an Polysacchariden 0.2200 g (nach Abzug der Asche); 90 cm³ derselben Lösung wurden mit Bleiessiglösung auf 100 cm³ gebracht und in 30 cm³ des Filtrates das Reduktionsvermögen nach Allihn bestimmt, dabei ergab sich 0.0235 g Cu = 0.01275 g Dextrose; 100 cm³ derselben Lösung lieferten, nach der offiziellen Methode entgerbt, nach Vornahme der Korrekturen 0.4551 g Extrakt, somit 0.0597 g Gerbstoffe.

3. 1.8198 g Trockensubstanz ergaben 0.5520 g Rohfaser.

4. 1.0123 g Trockensubstanz hinterließen 0.1140 g Gesamtasche.

5. 1.1535 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 14.5 cm³ n/10 Schwefelsäure, 1.6314 g verbrauchten 19.9 cm³ derselben Säure.

Somit in 100 Teilen Trockensubstanz:

In Petroläther lösliche Stoffe....	5.18	Gerbstoffe	3.55
In Äther lösliche Stoffe.....	1.49	Lösliche Polysaccharide.....	3.74
In Alkohol lösliche Stoffe.....	9.12	Freie Säure (als KOH)	1.42
Wasserextrakt.....	30.64	Rohfaser.....	30.33
Extraktasche	6.63	Stickstoff	1.73
Reduzierender Zucker	2.81	Gesamtasche	11.26

B. Untersuchung des Milchsaftes.

Die relative Menge des Milchsaftes ist, wie schon Wiesner⁴ feststellte, recht gering. Der Milchsaft enthält 84% Wasser, reagiert sehr schwach sauer, färbt Guajacdlösung allmählich blau, gibt keine Reaktion mit Jodkaliumstärkekleister und dunkelt beim Eintrocknen an der Luft nicht nach.

1. Der Petrolätherauszug bildete eine zähe, gelbe Masse, die beim Auskochen mit Alkohol einen verhältnismäßig geringen unlöslichen Rückstand ergibt, der sich durch seine Knetbarkeit und die Löslichkeitsverhältnisse unzweifelhaft als Kautschuk erweist.

¹ Arch. d. Pharm., 205, 97 (1874).

² Jahresber. d. Pharm., 1900, 273.

³ Blühende Pflanze ohne Wurzel.

⁴ Monatshefte, 33, 461 (1912).

Die in Alkohol löslichen Anteile waren wieder amorph; da mit indifferenten Lösungsmitteln keine Krystallisation zu erzielen war, verseifte man mit 10prozentiger alkoholischer Lauge und trennte in bekannter Weise die unverseifbaren Anteile (*m*) von den verseifbaren (*n*).

Auch die Partie (*m*) war zunächst harzartig amorph; ein krystallinischer Bestandteil ließ sich nur dadurch gewinnen, daß man die Masse mit kaltem Methylalkohol verrieb und einige Zeit stehen ließ, wobei sich ein wenig gefärbter, filtrierbarer Niederschlag abschied, der gut mit Methylalkohol gewaschen wurde. Sobald die Hauptmenge der amorphen Harzkörper beseitigt ist, kann man den Stoff aus siedendem Methyl- und Äthylalkohol umkrystallisieren; es empfiehlt sich, in ziemlich verdünnter Lösung zu arbeiten und langsam abkühlen zu lassen, da sich sonst die Substanz leicht amorph abscheidet; Petroläther und Aceton eignen sich weniger gut als Lösungsmittel, doch kann der Körper daraus krystallisiert erhalten werden, während Äther, Chloroform und Benzol zu leicht lösen. Der Schmelzpunkt lag schließlich bei 106—107°. Die Substanz soll vorläufig als C-Euphorbon bezeichnet werden.

Analyse:

3·386 mg Substanz gaben 10·313 mg CO₂ und 3·644 mg H₂O, somit C = 83·09%,
H = 12·04%;

4·215 mg Substanz gaben 12·866 mg CO₂ und 4·584 mg H₂O, somit C = 83·27%,
H = 12·17%.

Molekulargewicht nach Rast:

0·210 mg Substanz, 1·887 mg Kampfer, Depression 12·0°, daher M = 370;

0·242 mg Substanz, 2·240 mg Kampfer, Depression 11·2°, daher M = 385.

Die Substanz ist rechts drehend. Die Liebermann'sche Reaktion ergibt eine Rotbraunfärbung. Bei der Hesse-Salkowski'schen Reaktion bleibt die Chloroformschicht farblos, während sich die Schwefelsäure orange, später rot färbt. Die Reaktion nach Tschugajew gibt eine gelbe, später rote Färbung. Die Mach'sche Reaktion liefert einen roten Rückstand. Brom wird in Chloroformlösung addiert, das Bromprodukt kann aus siedendem Methylalkohol krystallisiert erhalten werden (Fp. 155° unter Zersetzung). Der Körper läßt sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei mehrstündigem Kochen acetylieren. Das Acetylprodukt krystallisiert aus Essigsäureanhydrid in glänzenden Blättchen, die aber unter dem Mikroskop keine regelmäßige Begrenzung zeigen und bei 105° schmelzen.

Analyse:

3·153 mg Substanz lieferten 9·362 mg CO₂ und 3·241 mg H₂O, daher C = 81·00%,
H = 11·50%;

3·487 mg Substanz lieferten 10·397 mg CO₂ und 3·543 mg H₂O, daher C = 81·34%,
H = 11·37%.

Auch eine Benzoylverbindung ließ sich erhalten, indem man in Pyridinlösung in der Eiskälte mit Benzoylchlorid durch längere

Zeit einwirkte; beim Erwärmen tritt Verharzung ein. Das Benzoylprodukt bildet glänzende Blättchen vom Fp. 117°.

Analyse:

3·024 mg Substanz gaben 9·191 mg CO₂ und 2·813 mg H₂O, daher C = 82·92%, H = 10·46%.

Die sämtlichen analytischen Daten scheinen auf die Formel C₂₆H₄₆O hinzuweisen, während man dem Euphorbon aus dem Euphorbiumharz die Formel C₃₀H₄₈O zuschreibt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß das C-Euphorbon beim Umkrystallisieren aus Petroläther keine Schmelzpunktniedrigung aufweist und daß es mit alkoholischer Digitoninlösung eine weiße, voluminöse Fällung liefert.

Die neben dem Euphorbon in der Lösung (m) befindlichen, relativ reichlich vorhandenen amorphen Harze erwiesen sich vorläufig einer näheren Untersuchung unzugänglich.

Die in der oben erwähnten verseiften Partie (n) enthaltenen Säuren konnten wegen zu geringer Menge nicht untersucht werden.

2. Aus dem Alkoholauszug, der scharf und bitter schmeckte, konnte keine charakterisierbare Substanz erhalten werden; durch wiederholtes Lösen in Chloroform und fraktionierte Fällung mit Petroläther ließ sich wohl ein weißes, amorphes, scharf und bitter schmeckendes Produkt gewinnen, doch hinderte dessen Zersetzlichkeit bisher eine genauere Untersuchung.

3. Auch der Wasserauszug, dessen relative Menge übrigens nur gering ist, ergab keine sicher definierbaren Stoffe.

2. Euphorbia austriaca Kern.

Diese subalpine Art wurde deshalb zur Untersuchung gewählt, weil sie eine der stattlichsten einheimischen Euphorbiaceen ist und eine reichliche Ausbeute an Milchsaft erwarten ließ. Es wurde nur der Milchsaft als solcher untersucht. Das Material stammte vom Rötelstein bei Aussee.

Den Petrolätherauszug behandelte man so wie im ersten Falle zunächst mit siedendem Alkohol, wobei ein Rückstand blieb, der anscheinend aus Kautschuk neben amorphen Harzkörpern bestand. Der in Alkohol lösliche Teil stellte nach Beseitigung des Lösungsmittels eine zähe, gelbe amorphe Masse dar, die man verseifte; das Reaktionsprodukt nahm man mit Wasser auf und schüttelte mit Äther aus, der die unverseifbaren Anteile (a) aufnahm, während die Seifen (b) in der wässrigen Lösung blieben. Die zunächst amorphe Partie (a) wurde mit kaltem Methylalkohol verrieben; die Lösung schied nach Beseitigung unlöslicher, brauner Harzsubstanzen nach einigem Stehen einen krystallisierten Stoff ab, der durch Wiederholung der Prozedur und oftmaliges Umlösen aus heißem Methyl- und Äthylalkohol rein weiß und vom konstanten Fp. 88—89°

erhalten wurde. Aus konzentrierteren Lösungen scheidet er sich gallertig ab, doch geht die amorphe Modifikation nach längerem Stehen freiwillig in die krystallinische über. Die im späteren Verlauf des Reinigungsverfahrens vorgenommenen zahlreichen Schmelzpunktbestimmungen ließen die Einheitlichkeit des Körpers als nicht zweifelhaft erscheinen. Er soll vorläufig als *A*-Euphorbon bezeichnet werden.

Analyse:

3·072 mg Substanz gaben 9·479 mg CO₂ und 3·20 mg H₂O, somit C = 84·15%,
H = 11·67%;

3·146 mg Substanz, die aus dem Acetylprodukt durch Rückverseifung gewonnen war, lieferten 9·738 mg CO₂ und 3·406 mg H₂O, daher C = 84·42%,
H = 12·13%.

Die Substanz ist in Petroläther, Benzin, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester sehr leicht löslich. Umlösen aus Petroläther ändert den Schmelzpunkt nicht (siehe unten), ebensowenig längeres Erhitzen im Vakuum auf 55° (Abwesenheit von Krystallalkohol). Die Liebermann'sche Reaktion ist braunrot; bei der Hesse-Salkowskischen Reaktion färbt sich das Chloroform gelblich, die Schwefelsäure orange, später rot; die Mach'sche Reaktion ergibt einen roten Rückstand. Brom wird in Chloroformlösung addiert; das Additionsprodukt ist amorph. Das *A*-Euphorbon ist leicht acetylierbar; das Acetylprodukt bildet fettglänzende Krystallblättchen vom Fp. 115 bis 116°.

Analyse:

3·036 mg Substanz gaben 9·113 mg CO₂ und 2·967 mg H₂O, somit C = 81·87%,
H = 10·95%.

Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wurde die Muttersubstanz mit unverändertem Schmelzpunkt zurückerhalten.

Mit Digitonin gibt das *A*-Euphorbon eine voluminöse, weiße Fällung.

Die neben dem Euphorbon in der Partie (*a*) enthaltenen Harze ließen sich durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid (das nicht acetylierend zu wirken scheint), und Umlösen aus Aceton schließlich in Form eines gelblichen Pulvers vom ungefähren Fp. 60° gewinnen, doch gelang es nicht, krystallinische Abkömmlinge darzustellen.

Die oben erwähnte Seifenlösung (*b*) schied beim Ansäuern einen braunen, klumpigen Niederschlag ab, während gleichzeitig ein Geruch nach flüchtigen Fettsäuren auftrat. Die Hauptmenge dieses Niederschlages sind amorphe Harzsäuren, die im Petroläther fast unlöslich sind und gegen Reagentien sich sehr widerstandsfähig erweisen; es gelang nicht, charakterisierbare Abbauprodukte zu erhalten.

2. Der alkoholische Auszug des Milchsaftes schied beim Einengen einen Niederschlag aus, der sich als Chlorkalium erwies;

im Übrigen enthielt er nur geringe Mengen brauner, amorpher, nicht näher definierbarer Substanzen; Zucker und Zuckeralkohole waren nicht nachweisbar.

3. Auch der Wasserauszug ergab wenig positive Resultate; er enthält keine Polysaccharide, namentlich keine makrochemisch nachweisbare Stärke, hingegen Chloride und Sulfate und organisch-saure Salze, deren Natur sich jedoch nicht mit Sicherheit ermitteln ließ.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergibt sich, daß die Euphorbonfrage keineswegs einfacher Natur ist, wovon übrigens auch die bisherige Literatur genügend Zeugnis ablegt. Die meisten Angaben beziehen sich auf das Euphorbon aus dem Euphorbiumharz (*Euphorbia resinifera* und *canariensis*), das der Kürze halber als *R-Euphorbon*¹ bezeichnet werden soll und dessen Kenntnis bis ins 18. Jahrhundert zurückreicht. Die ältere Literatur² kann hier unberücksichtigt bleiben, erst die Arbeiten von Rose,³ Dragendorff und Alberti⁴ sowie von Flückiger,⁵ von dem der Name Euphorbon herrührt, kommen in Betracht. Dann folgen die Untersuchungen von Hesse,⁶ Henke,⁷ Orlow,⁸ Ottow,⁹ Tschirch und Paul,¹⁰ Emmerling,¹¹ Wiesner¹² und Klein und Pirschle.¹³

Aus diesen Arbeiten geht folgendes hervor: Was die quantitative Zusammensetzung anbelangt, so wurden von den älteren Analytikern (Rose, Flückiger, Hesse und Henke) schwankende und offenbar zu niedrige C-Werte gefunden ($C = 79.67-82.21\%$, $H = 10.96-12.22\%$), während die neueren Analysen (von Ottow, Tschirch und Emmerling) ziemlich übereinstimmen ($C = 84.07$ bis 84.63% , $H = 11.32-11.55\%$). Das Drehungsvermögen wird von Hesse, Henke, Ottow und Emmerling ziemlich übereinstimmend angegeben ($+15.88-18.8^\circ$), nur Tschirch bemerkt, daß das *R-Euphorbon* optisch inaktiv sei. Einige Autoren (Ottow und zuletzt Klein) beobachteten, daß der (unscharfe) Schmelzpunkt 116°

¹ Die Bezeichnungen der verschiedenen Euphorbonpräparate sind von den Anfangsbuchstaben der Artnamen hergenommen.

² Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911, 440 und Tschirch, Die Harze, 2. Aufl., 1906, I, 1032.

³ Annalen der Chemie, 13, 194 (1835) und 40, 309 (1841).

⁴ Canstatts Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmazie, 1864, 103.

⁵ Vierteljahrsschrift für praktische Pharmazie, 17, 32 (1868).

⁶ Annalen der Chemie, 192, 195 (1878).

⁷ Arch. d. Pharm., 224, 729 (1886).

⁸ Repert. Chem. Zeitg., 1899, Nr. 19, 174.

⁹ Arch. d. Pharm., 241, 223 (1903).

¹⁰ Ebenda, 243, 249 (1905).

¹¹ Berl. Ber., 41, 1373 (1908).

¹² Monatshefte, 33, 461 (1912).

¹³ Biochem. Zeitschr., 143, 457 (1923).

durch Umlösen der Substanz aus Petroläther auf 67—68° erniedrigt wird. Was die Acetylierbarkeit anlangt, so sind einige Autoren (Henke, Orlow, Paul-Tschirch) der Ansicht, daß der Stoff nicht acetylierbar sei, Hesse beobachtete Verharzung, Ottow eine Schmelzpunkterniedrigung. Bezüglich der Eigenschaften des Bromadditionsproduktes wird (von Henke, Orlow, Ottow, Emmerling, Klein und Pirschle) angegeben, daß es amorph sei, doch gehen die Angaben über die Schmelzpunkte (83—135°) und über die chemische Zusammensetzung so auseinander, daß kaum an ein einheitliches Produkt gedacht werden kann. Ein im wesentlichen nach dem Verfahren von Klein und Pirschle dargestelltes *R*-Euphorbon ergab uns folgende Resultate: Sinterung bei 108°, Schmelzpunkt einige Grade höher, beim Umlösen aus Petroläther Schmelzpunkterniedrigung auf 68°; Analysendaten übereinstimmend mit denen Ottow's und Emmerlings; Acetylprodukt vom ungefähren Fp. 85°; auffallend schlechtes Krystallisationsvermögen im Vergleich zu *C*-Euphorbon und *A*-Euphorbon.

Wenn man das alles zusammenfaßt, muß man den Eindruck gewinnen, daß die Darstellung eines sicher individualisierten und eindeutig charakterisierten *R*-Euphorbons sehr schwierig und bisher nicht gelungen ist. Außer den Schwierigkeiten, die amorphen Harzstoffe abzutrennen, müssen noch andere Komplikationen (Beimischung von Isomeren oder sehr ähnlichen Homologen, Racematbildungen usw.) vorliegen.

Was das oben beschriebene *C*-Euphorbon betrifft, so steht es, soweit man bis jetzt urteilen kann, dem *R*-Euphorbon sehr nahe, unterscheidet sich aber in mehreren Punkten doch so auffallend, daß an Identität nicht recht gedacht werden kann. Sicherer wird man erst sagen können, bis das *R*-Euphorbon zweifellos rein erhalten sein wird.

Hingegen kann mit Bestimmtheit angenommen werden, daß das von uns erhaltene *A*-Euphorbon vom *R*-Euphorbon verschieden ist.

Daß die Bezeichnung Euphorbon vorläufig nur ein Sammelname für eine Gruppe nahe verwandter Stoffe ist, dafür sprechen auch die Mitteilungen Leuchtenberger's¹ über das Pseudeuphorbon, die Rebuffat's² über das Candeuphorbon, die Cohen's³ über einen analogen Stoff aus dem sogenannten Rubber und die Wiesner's⁴ über ein Euphorbon aus *Euphorbia lactiflua*.

Bezüglich der von Klein und Pirschle (l. c.) in *Campanula pyramidalis* und mehreren anderen Campanulaceen aufgefundenen euphorbonartigen Stoffe müssen weitere chemische Untersuchungen abgewartet werden.

¹ Arch. d. Pharm., 245, 690 (1907).

² Gaz. chim. 32, II, 168 (1903).

³ Arch. d. Pharm., 245, 236 (1907).

⁴ Monatshefte, 33, 462 (1912).

Über die Veresterungsgeschwindigkeit der Nitrobenzoesäuren in Glyzerin

Von

Anton Kailan und Leo Lipkin

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

I. Versuchsanordnung.¹

Die Versuchsanordnung einschließlich der Bereitung des wasserfreien und wasserhaltigen Glyzerins und der glyzerinischen Salzsäure war die bei den früher mitgeteilten Versuchen über Esterbildung in Glyzerin² beschriebene. Die Probenentnahme geschah mittels eines zirka 5 cm³ fassenden Pyknometers. Das Gewicht des darin enthaltenen Reaktionsgemisches wurde stets nur vor der ersten Titration jeder Versuchsreihe bestimmt und dann im ganzen Reaktionsverlauf als konstant angenommen.

Die Titrationsen wurden mit zirka $\frac{n}{10}$ Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator ausgeführt.

Die Versuchstemperatur war durchwegs 25°.

Die Dichten der Reaktionsgemische schwankten je nach der Wasser- und Salzsäurekonzentration zwischen 1.255 und 1.265, die des verwendeten Glyzerins betrug $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 1.2580$.

In den folgenden Tabellen bedeuten: t die Zeit in Stunden vom Zusatze der glyzerinischen Salzsäure zur Lösung der Nitrobenzoesäure in Glyzerin bis zum Ausgießen des Pyknometers in Wasser; a , c , w_0 sind die Konzentrationen der zu veresternden Säuren, der Salzsäure und des Wassers in Molen pro Liter zur Zeit $t = 0$; A und C ist der berechnete Verbrauch an Barytlauge für die im Pyknometer enthaltene organische Säure, beziehungsweise Salzsäure für $t = 0$, $A - X$ ist der Verbrauch für die erstere zur Zeit t .

Die Konstanten k sind nach der Formel für monokolekulare Reaktionen und Brigg'sche Logarithmen berechnet; k_m/c ist der Mittelwert der k/c , der unter Berücksichtigung des Gewichtes $p = t^2(A - X)^2$ jeder Einzelbestimmung berechnet wurde. Die w_m sind die auf analoge Weise berechneten Mittelwerte des während der Reaktion im Mittel vorhandenen Wassers.

¹ Sämtliche Versuche wurden von Leo Lipkin ausgeführt.

² Vgl. Rec. trav. chim., 41, 592 (1922); 43, 512 (1924); Wiener Akad. Ber. IIb, 133, 485 (1924); Monatsh. f. Chemie, 45, 485 (1924).

Die durch Berücksichtigung der Chlorhydrinbildung korrigierten Konstanten sind mit »korr.« bezeichnet.

Zur Überprüfung der Arbeitsmethode wurde der nachstehend angeführte Versuch über die Veresterung der Benzoesäure mit Salzsäure in wasserfreiem Glyzerin ausgeführt. Dabei wurde $k_m/c = 0.0361$ für $w_m = 0.029$ gefunden, gegenüber dem von K. Heidrich¹ ermittelten $k_m/c = 0.0371$ für $w_m = 0.041$.

II. Benzoesäure.

Von der verwendeten Säure erforderten 0.4520 g 39.86 cm^3 0.09292 normale Barytlauge (ber. 39.85).

Der Schmelzpunkt betrug 121° .

Tabelle 1.

$A = 3.82$	$C = 7.68$	
$a = 0.0995$	$c = 0.2001$	
$w_0 = 0$		
t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.25	3.82	—
24.00	2.53	746
43.02	1.87	721
66.07	1.30	709
72.1	1.15	723
$k_m \cdot 10^5 = 722$		
$k_m/c = 0.0361$		
$w_m = 0.029$		

III. Orthonitrobenzoesäure.

Die von der Firma Kahlbaum bezogene Säure erwies sich als rein: 0.3405 g erforderten 21.93 cm^3 0.09292 normaler Barytlauge (ber. 21.95).

Die Löslichkeit in Glyzerin bei 25° beträgt 0.2485 Mole pro Liter, entsprechend 3.30 Gewichtsprozenten.

Die Orthonitrobenzoesäure zeigt eine so geringe Veresterungsgeschwindigkeit, daß bei den Versuchen mit ursprünglich wasserfreiem Glyzerin die Chlorhydrinbildung in Rechnung gezogen werden muß.

¹ Vgl. A. Kailan, Rec. trav. chim., 41, 592 (1922).

Es wurde daher durch Cl-Bestimmungen nach Volhard die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbildung in Gegenwart von Orthonitrobenzoesäure gemessen.

1. Chlorhydrinbildung bei Gegenwart von Orthonitrobenzoesäure.

Tabelle 2.¹

$$A = 3.47 \quad C = 11.78$$

$$a = 0.1249 \quad c = 0.4240$$

$$w_0 = 0$$

t	$A-X$	$C-X'$	$k' \cdot 10^5$
167.0	2.17	11.68	5.1
265.5	1.69	11.61	5.5
496.3	0.94	11.46	5.6
620.7	0.60	11.36	5.8

Arithm. Mittel der $k' = 5.5 \cdot 10^{-5}$,
der $w = 0.043$

Tabelle 3.²

$$A = 3.51 \quad C = 8.11$$

$$a = 0.0908 \quad c = 0.2097$$

$$w_0 = 0$$

t	$A-X$	$C-X'$	$k' \cdot 10^5$
42.4	3.31	—	—
211.1	2.60	8.03	4.7
379.2	2.06	7.93	5.9
474.5	1.82	7.92	5.0
667.2	1.41	7.88	4.3

Arithm. Mittel der $k' = 5 \cdot 10^{-5}$,
der $w = 0.026$

Man kann also die Konstanten der Chlorhydrinbildung bei Gegenwart von Orthonitrobenzoesäure, beziehungsweise deren Ester in fast wasserfreiem Glyzerin bei 25° zu rund $5 \cdot 10^{-5}$ annehmen, wie dies A. Kailan und E. Goitein³ schon für die Chlorhydrinbildung in Gegenwart von Salizylsäure und Anthranilsäure, beziehungsweise deren Ester nachgewiesen haben; bei der letzteren Säure ist mit der Konzentration der sogenannten »freien« Salzsäure ($c-a$) zu rechnen, d. h. dem Überschuß des Chlorwasserstoffes über die Anthranilsäure, beziehungsweise deren Ester.

Es wurden deshalb bei den Versuchen mit ursprünglich wasserfreiem Glyzerin die korrigierten k -Werte aus den um den Betrag $5 \cdot 10^{-5} \cdot C \cdot t$, der »Korrektur«, vergrößerten $A-X$ berechnet. Die einzelnen c_m bezeichnen die Konzentrationen der seit Versuchsbeginn bis zu den Zeiten t im Mittel vorhandenen Salzsäure, c_M ist der unter Berücksichtigung des Gewichtes $p = t^2 (A-X)^2$ jeder Einzelbestimmung berechnete Mittelwert der c_m .

Dagegen ergaben die mit ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin ausgeführten Versuche — ebenfalls übereinstimmend mit dem Befunde von Kailan und Goitein — keine merkliche Chlorhydrinbildung,

¹ Vgl. Tabelle 5.

² Vgl. Tabelle 4.

³ Wiener Akad. Ber. IIb, 136, in Druck (1927).

denn, wie aus den Tabellen Nr. 10, 11, 12 und 14 ersichtlich ist, war die Abnahme von C nach 743·3, 984·7, 1894 und 1922 Stunden nur 0·02, 0·01, 0·00 und 0·04 cm^3 .

2. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

Tabelle 4.

$$A = 3·51 \quad C = 8·11$$

$$a = 0·0908 \quad c = 0·2097$$

t	$A-X$	Korrektur	$k \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$ korr.	$10^5 k/c$ korr.	c_m
0·21	3·50	—	—	—	—	—
42·4	3·31	0·02	601	540	258	0·2095
143·6	2·87	0·06	609	546	261	0·2090
211·1	2·80	0·08	617	555	266	0·2087
379·2	2·06	0·15	610	530	255	0·2078
474·5	1·82	0·19	601	510	246	0·2072
546·9	1·62	0·22	614	514	248	0·2069
667·2	1·41	0·27	594	480	243	0·2062

$$k_m \cdot 10^6 = 609$$

$$k_m 10^6 \text{ korr.} = 513$$

$$k_m/c = 0·00290$$

$$k_m/c_m \text{ korr.} = 0·00247$$

$$c_m = 0·2072$$

$$k/c_{\text{ber.}} = 0·002426$$

$$n_m = 0·022$$

Tabelle 5.

$$A = 3·47$$

$$C = 11·78$$

$$a = 0·1249$$

$$c = 0·4240$$

t	$A-X$	Korrektur	$k \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$ korr.	$10^5 k/c$ korr.	c_m
0·35	3·47	—	—	—	—	—
97·60	2·61	0·06	127	117	276	0·4230
167·0	2·17	0·10	122	110	261	0·4222
265·5	1·69	0·16	118	103	244	0·4211
386·6	1·22	0·23	117	98	233	0·4200
496·3	0·94	0·29	114	91	217	0·4189
552·0	0·76	0·32	119	92	220	0·4182
620·7	0·60	0·37	123	89	214	0·4174

$$k_m \cdot 10^5 = 119$$

$$k_m 10^5 \text{ korr.} = 98$$

$$k_m/c = 0·00280$$

$$k_m/c_m \text{ korr.} = 0·00234$$

$$c_m = 0·4199$$

$$k/c_{\text{ber.}} = 0·002371$$

$$n_m = 0·039$$

Tabelle 6.

$A = 4.88$

$C = 21.22$

$a = 0.1095$

$c = 0.4760$

t	A—X	Korrektur	$k \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$ korr.	$10^5 k/c_m$ korr.	c_m
0.35	4.86	—	—	—	—	—
47.6	4.16	0.05	146	135	283	0.4754
120.7	3.32	0.13	139	125	263	0.4746
151.7	2.90	0.16	149	134	282	0.4742
170.5	2.85	0.18	137	121	256	0.4740
296.6	1.94	0.31	135	113	240	0.4726
485.9	1.11	0.52	132	98	208	0.4702
503.2	1.02	0.53	135	99	210	0.4701
$k_m \cdot 10^5 = 137$			$k_m \cdot 10^5 \text{ korr.} = 112$			
$k_m/c = 0.0288$			$k_m/cM \text{ korr.} = 0.00234$			
$cM = 0.4720$			$k/c_{\text{ber.}} = 0.002393$			

$w_m = 0.031$

Tabelle 7.

$A = 3.07$

$C = 23.65$

$a = 0.0822$

$c = 0.6332$

t	A—X	Korrektur	$k \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$ korr.	$10^5 k/c$ korr.	c_m
0.22	3.06	—	—	—	—	—
54.27	2.42	0.06	190	171	270	0.6324
92.32	2.08	0.11	183	159	252	0.6317
118.4	1.90	0.14	176	150	238	0.6313
166.6	1.58	0.20	173	142	225	0.6306
199.2	1.36	0.23	177	143	228	0.6302
267.0	1.03	0.32	178	134	213	0.6288

$k_m \cdot 10^5 = 178$

$k_m \cdot 10^5 \text{ korr.} = 145$

$k_m/c = 0.00280$

$k_m/cM \text{ korr.} = 0.00230$

$cM = 0.6304$

$k/c_{\text{ber.}} = 0.002433$

$w_m = 0.020$

Tabelle 8.

$$A = 2.79$$

$$C = 5.01$$

$$a = 0.0987$$

$$c = 0.1772$$

2. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

t	$A-X$	Korrektur	$k \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$ korr.	$10^5 k/c$ korr.	c_m
0.30	2.78	—	—	—	—	—
45.5	2.64	0.01	528	492	278	0.1770
168.2	2.26	0.04	544	499	283	0.1765
336.2	1.85	0.08	531	476	271	0.1758
456.0	1.61	0.11	524	461	263	0.1753
504.8	1.54	0.13	511	442	252	0.1749
620.2	1.37	0.16	498	421	241	0.1744
666.5	1.33	0.17	483	404	232	0.1742
$k_m \cdot 10^6 = 507$			$k_m \cdot 10^6 \text{ korr.} = 437$			0.2080
$k_m/c = 0.00286$			$k_m/cM \text{ korr.} = 0.00250$			0.2078
$cM = 0.1748$			$k/c_{\text{ber.}} = 0.002426$			0.2072
$w_m = 0.022$						0.2000
						0.2002

Tabelle 9.

$$A = 4.25$$

$$C = 8.71$$

$$a = 0.1090$$

$$c = 0.2234$$

t	$A-X$	Korrektur	$k \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$ korr.	k/c korr.	c_m
0.2	4.24	—	—	—	—	—
46.55	3.95	0.02	683	636	0.00285	0.2232
212.0	3.07	0.09	667	607	0.00273	0.2223
333.3	2.56	0.15	661	586	0.00265	0.2215
399.5	2.36	0.17	639	564	0.00255	0.2213
547.5	1.87	0.24	651	555	0.00252	0.2204
667.7	1.58	0.29	644	534	0.00243	0.2197
836.5	1.27	0.36	627	498	0.00228	0.2188
$k_m \cdot 10^6 = 646$			$k_m \cdot 10^6 \text{ korr.} = 550$			0.2200
$k_m/c = 0.00288$			$k_m/cM \text{ korr.} = 0.00250$			0.2201
$cM = 0.2204$			$k/c_{\text{ber.}} = 0.002402$			0.2202
$w_m = 0.029$						0.2174

Die Zahlen zeigen die Proportionalität zwischen Salzsäurekonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit. Ordnet man die Versuche mit nahezu gleichem Wassergehalte nach steigenden HCl-Konzentrationen, so erhält man folgende Zusammenstellung:

c	0.1772	0.2097	0.2234	0.4240	0.4760	0.6332
cM	0.1748	0.2072	0.2204	0.4199	0.4720	0.6304
w_m	0.022	0.022	0.029	0.039	0.031	0.020
k_m/c	0.00250	0.00247	0.00250	0.00234	0.00234	0.00230

Die Werte von k/c schwanken unregelmäßig um den Mittelwert 0.00241 für $w_m = 0.027$. Selbst die Abweichungen der äußersten Werte (0.00230 und 0.00250) übersteigen nicht die möglichen Versuchsfehler.

Das Absinken der korrigierten Geschwindigkeitskoeffizienten ist allerdings etwas größer als sich durch die verzögernde Wirkung des im Reaktionsverlaufe entstehenden Wassers erklären läßt. Es scheint daher die Reaktion nicht ganz zu Ende zu gehen. Dagegen spricht freilich wieder, daß man davon bei den Versuchen in wasserreicherem Glyzerin nichts beobachtet.

3. Versuche in wasserreicherem Glyzerin.

Tabelle 10.

$$A = 3.17 \quad C = 24.30$$

$$a = 0.0850 \quad c = 0.6515$$

$$w_0 = 0.658$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.25	3.17	—
125.2	2.44	908
241.4	1.98	846
336.2	1.59	891
408.9	1.40	868
600.5	0.98	849
743.3	0.751	842

$$k_m \cdot 10^6 = 862$$

$$k_m/c = 0.00132$$

$$k/c_{\text{ber.}} = 0.001288$$

$$w_m = 0.682$$

Tabelle 11.

$$A = 3.05 \quad C = 12.09$$

$$a = 0.0818 \quad c = 0.3242$$

$$w_0 = 0.654$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.5	3.05	—
166.4	2.59	427
309.7	2.22	445
502.7	1.81	451
670.1	1.60	418
815.3	1.38	423
984.7	1.182	419

$$k_m \cdot 10^6 = 427$$

$$k_m/c = 0.00132$$

$$k/c_{\text{ber.}} = 0.001296$$

$$w_m = 0.674$$

¹ Nach der Cl-Bestimmung 0.77, damit erhält man $k \cdot 10^6 = 827$.

² Nach der Cl-Bestimmung 1.19, damit erhält man $k \cdot 10^6 = 415$.

Tabelle 12.

$$A = 3.04 \quad C = 6.06$$

$$a = 0.0780 \quad c = 0.1562$$

$$w_0 = 0.667$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.66	3.03	—
326.2	2.63	193
506.1	2.42	196
672.5	2.27	189
1008	1.971	187
1512	1.502	203
1894	1.323	191

$$k_m \cdot 10^6 = 193 \quad k/c_{\text{ber.}} = 0.001287$$

$$k_m/c = 0.00124 \quad w_m = 0.683$$

Tabelle 13.

$$A = 3.16 \quad C = 24.84$$

$$a = 0.0844 \quad c = 0.6634$$

$$w_0 = 1.321$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.58	3.13	—
143.3	2.56	639
319.1	1.97	643
552.2	1.44	618
720.5	1.13	620
911.5	0.84	631

$$k_m \cdot 10^6 = 627 \quad k/c_{\text{ber.}} = 0.000883$$

$$k_m/c = 0.000947 \quad w_m = 1.345$$

Tabelle 14.

$$A = 2.88 \quad C = 12.58$$

$$a = 0.0777 \quad c = 0.3389$$

$$w_0 = 1.330$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.33	2.88	—
144.6	2.62	284
650.1	1.91	274
894.4	1.64	274
1054	1.414	294
1395	1.114	297
1636	0.954	294
1922	0.804	289

$$k_m \cdot 10^6 = 288 \quad k/c_{\text{ber.}} = 0.000880$$

$$k_m/c = 0.000850 \quad w_m = 1.352$$

Tabelle 15.

$$A = 3.95 \quad C = 6.97$$

$$a = 0.0762 \quad c = 0.1345$$

$$w_0 = 1.337$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.45	3.93	—
217.5	3.70	131
528.2	3.43	116
890.0	3.09	120
1343	2.77	115
1619	2.59	113

$$k_m \cdot 10^6 = 115 \quad k/c_{\text{ber.}} = 0.000882$$

$$k_m/c = 0.000859 \quad w_m = 1.348$$

Ordnet man die Versuche mit nahezu gleichem Wassergehalte nach steigenden Salzsäure-Konzentrationen, so erhält man:

$$w_m = 0.674 \text{ bis } 0.683$$

c	0.1562	0.3242	0.6515	Mittelwerte
w_m	0.683	0.674	0.682	0.680
k_m/c	0.00124	0.00132	0.00132	0.00129

1 Nach der Cl-Bestimmung 2.00, damit erhält man $k \cdot 10^6 = 181$.

2 Die Zahlen zeigen die Proportionalität, $k \cdot 10^6 = 201$.

3 Auch auf Grund der Cl-Bestimmung ergibt sich der gleiche Wert.

4 Nach der Cl-Bestimmung findet man für $t = 1054, 1395, 1636, 1922$ $A-X = 1.42, 1.15, 0.95, 0.84$, also innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Werte.

$$w_m = 1.345 \text{ bis } 1352$$

c	0.1345	0.3389	0.6634	Mittelwerte
w_m	1.348	1.352	1.345	1.348
k_m/c	0.000859	0.000850	0.000947	0.000882

Die Zahlen zeigen auch hier die Proportionalität zwischen der Salzsäurekonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit.

4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalte des Glycerins.

Die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der Ortho-Nitrobenzoesäure lassen sich für Zeit in Stunden, Brigg'sche Logarithmen und 25° innerhalb der Grenzen $c = 0.13$ bis 0.7 und $w = 0.02$ bis 1.4 durch nachstehende Gleichung in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalte darstellen:

$$k = \frac{c}{399.8 + 571.0 w - 22.7 w^{3/2}}$$

IV. Metanitrobenzoesäure.

Von der verwendeten Säure verbrauchten 0.2855 g zur Neutralisierung 18.39 cm^3 einer 0.09292 norm. Barytlauge (ber. 18.40).

Bei 25° lösen sich 3.21 g *m*-Nitrobenzoesäure in 100 g Glycerin, entsprechend 0.242 Molen pro Liter.

1. Versuche in ursprünglich wasserfreiem Glycerin.

Tabelle 16.

$$A = 3.25 \quad C = 5.77$$

$$a = 0.0842 \quad c = 0.1496$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.2	3.24	—
4.93	3.12	360
22.86	2.68	366
29.07	2.57	351
46.28	2.25	337
120.5	1.30	330
144.6	1.06	336

$$k \cdot 10^5 = 338 \quad k_m/c_{\text{ber.}} = 0.02252$$

$$k_m/c = 0.0226 \quad w_m = 0.022$$

Tabelle 17.

$$A = 3.14 \quad C = 6.51$$

$$a = 0.0819 \quad c = 0.1698$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.3	3.14	—
7.08	2.94	404
24.05	2.50	412
70.95	1.63	401
79.8	1.49	406
99.21	1.28	393
148.7	0.98	—
841.5	0.01	—

$$k \cdot 10^5 = 382 \quad k_m/c_{\text{ber.}} = 0.02252$$

$$k_m/c = 0.0225 \quad w_m = 0.022$$

Tabelle 18.

$$A = 3.32 \quad C = 7.88$$

$$a = 0.0859 \quad c = 0.2039$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.52	3.30	—
25.78	2.49	484

Tabelle 19.

$$A = 4.56 \quad C = 12.75$$

$$a = 0.1182 \quad c = 0.3305$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.38	4.56	—
7.18	4.03	748

(Zu Tabellen 18 und 19.)

$A-X$	$k \cdot 10^5$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
50.93	1.95	454	22.73
92.47	1.31	437	31.09
123.6	0.90	459	54.10
			69.21
			93.35
			627.4
$k \cdot 10^5 = 453$	$k_m/c_{ber.} = 0.02246$	$k \cdot 10^5 = 723$	$k_m/c_{ber.} = 0.02215$
$k_m/c = 0.0222$	$w_m = 0.024$	$k_m/c = 0.0219$	$w_m = 0.034$

Tabelle 20.

Tabelle 21.

$A = 4.22$

$C = 19.95$

$A = 5.21$

$C = 26.19$

$a = 0.1086$

$c = 0.5146$

$a = 0.1194$

$c = 0.6002$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.54	4.19	—	0.35	5.19	—
16.45	2.67	120	14.31	3.29	140
25.51	2.06	122	21.76	2.55	143
40.5	1.41	117	24.93	2.37	137
49.77	1.13	115	38.72	1.62	131
64.52	0.81	111	47.21	1.10	143
304.6	— 0.03	—	64.63	0.78	128
			238.3	0.00	—
$k \cdot 10^5 = 117$	$k_m/c_{ber.} = 0.02215$		$k \cdot 10^5 = 137$	$k_m/c_{ber.} = 0.02203$	
$k_m/c = 0.0227$	$w_m = 0.034$		$k_m/c = 0.0228$	$w_m = 0.038$	

Tabelle 22.

$A = 2.79$

$C = 11.46$

$a = 0.0723$

$c = 0.2969$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.48	2.77	—
18.62	2.08	685
42.27	1.49	644
49.75	1.32	653
67.80	0.96	683
498.3	— 0.02	—
$k_m \cdot 10^5 = 663$	$k_m/c_{ber.} = 0.02261$	
$k_m/c = 0.0223$	$w_m = 0.019$	

Ordnet man die Versuche mit ungefähr gleichem Wassergehalte nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so ergibt sich:

c	0.1496	0.1698	0.2039	0.2969	0.3305	0.5146	0.6002
w_m	0.022	0.022	0.024	0.019	0.034	0.034	0.038
k_m/c	0.0226	0.0225	0.0222	0.0223	0.0219	0.0227	0.0228

Obige Zahlen zeigen wieder, daß in ursprünglich wasserfreiem Glyzerin Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Salzsäurekonzentration herrscht. Die k_m/c schwanken um den Mittelwert 0.0224 für $w_m = 0.027$ und die Abweichungen der äußersten Werte (0.0222 und 0.0228) übersteigen noch nicht die Grenze der möglichen Versuchsfehler.

Aus den nach verhältnismäßig sehr langen Zeiten ausgeführten Bestimmungen scheint hervorzugehen, daß die Reaktion nicht völlig zu Ende geht. Denn mit dem Werte $k' = 5 \cdot 10^{-5}$ für die Geschwindigkeitskonstante der Chlorhydrinbildung erhält man bei den Tabellen 17, 19, 20, 21 als Gleichgewichtswerte für die korrigierten $A-X$ $0.26, 0.37, 0.27, 0.31 \text{ cm}^3$, entsprechend einer 92 bis 94%igen Veresterung. Da die Messungen sich aber auf einen nicht sehr weit vorgeschrittenen Umsatz beziehen, kann die Gegenreaktion auch hier noch vernachlässigt werden.

2. Versuche in wasserreicherem Glyzerin.

Tabelle 23.

Tabelle 24.

$$A = 2.63$$

$$C = 4.87$$

$$A = 2.68$$

$$C = 10.31$$

$$a = 0.08469$$

$$c = 0.1568$$

$$a = 0.0867$$

$$c = 0.3334$$

$$w_0 = 0.647$$

$$w_0 = 0.654$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.52	2.62	—	0.45	2.67	—
28.34	2.30	206	8.31	2.47	426
50.75	2.05	213	25.91	2.16	361
121.2	1.48	206	53.5	1.71	365
165.0	1.30	185	79.61	1.28	403
213.9	1.02	193	150.8	0.74	371
260.5	0.85	188	814.0	— 0.02	—
$k_m \cdot 10^5 = 193$	$k_m/c_{\text{ber.}} = 0.01159$		$k_m \cdot 10^5 = 379$	$k_m/c_{\text{ber.}} = 0.01153$	
$k_m/c = 0.0123$	$w_m = 0.670$		$k_m/c = 0.0114$	$w_m = 0.677$	

Tabelle 25.

Tabelle 26.

$$A = 5.32$$

$$C = 10.38$$

$$A = 4.62$$

$$C = 36.43$$

$$a = 0.0862$$

$$c = 0.1682$$

$$a = 0.0884$$

$$c = 0.6971$$

$$w_0 = 0.662$$

$$w_0 = 0.668$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.29	5.30	—	0.47	4.60	—
27.1	4.70	198	24.16	2.98	788
50.06	4.34	177	41.20	2.16	801
71.33	3.94	183	48.25	1.85	824
98.05	3.41	194	72.37	1.22	799
182.1	2.44	186	89.31	1.03	730
239.0	1.97	180	89.72	0.94	771
			793.2	— 0.04	—
$k_m \cdot 10^5 = 185$	$k_m/c_{\text{ber.}} = 0.01149$		$k_m \cdot 10^5 = 786$	$k_m/c_{\text{ber.}} = 0.01142$	
$k_m/c = 0.0110$	$w_m = 0.682$		$k_m/c = 0.0113$	$w_m = 0.689$	

Tabelle 27.

$$A = 2.57 \quad C = 9.43$$

$$a = 0.0865 \quad c = 0.3172$$

$$w_0 = 1.351$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.51	2.57	—
49.43	1.95	243
93.16	1.54	239
118.3	1.38	228
168.2	1.05	231
210.1	0.82	236
233.1	0.71	240

$$k_m \cdot 10^5 = 235 \quad k_m/c_{\text{ber.}} = 0.00744$$

$$k_m/c = 0.00741 \quad w_m = 1.375$$

Tabelle 28.

$$A = 4.00 \quad C = 9.21$$

$$a = 0.0767 \quad c = 0.1766$$

$$w_0 = 1.336$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.37	3.98	—
48.91	3.42	139
93.01	2.97	139
185.2	2.19	141
263.5	1.78	133
334.3	1.41	135
402.7	1.19	131

$$k_m \cdot 10^5 = 135 \quad k_m/c_{\text{ber.}} = 0.00751$$

$$k_m/c = 0.00766 \quad w_m = 1.357$$

Tabelle 29.

$$A = 2.08 \quad C = 19.50$$

$$a = 0.0675 \quad c = 0.6324$$

$$w_0 = 1.341$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.59	2.07	—
6.50	1.92	535
24.55	1.61	453
77.00	0.90	473
80.91	0.88	462
119.3	0.58	465
532.9	0.01	—

$$k_m \cdot 10^5 = 465 \quad k_m/c_{\text{ber.}} = 0.00746$$

$$k_m/c = 0.00736 \quad w_m = 1.359$$

Ordnet man die Versuche mit ungefähr gleichem Wassergehalte nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so ergibt sich:

$$w_m = 0.670 \text{ bis } 0.689.$$

$c \dots \dots \dots 0.1568$	0.1682	0.3334	0.6971	Mittelwerte
$w_m \dots \dots \dots 0.670$	0.682	0.677	0.689	0.680
$k_m/c \dots \dots \dots 0.0123$	0.0110	0.0114	0.0113	0.0115

$$w_0 = 1.336 \text{ bis } 1.351$$

$c \dots \dots \dots 0.1766$	0.3172	0.6324	Mittelwerte
$w_m \dots \dots \dots 1.357$	1.375	1.359	1.364
$k_m/c \dots \dots \dots 0.00766$	0.00741	0.00736	0.00748

Die Zahlen zeigen, daß in wasserreicherem Glyzerin auch bei dieser Säure die Veresterungsgeschwindigkeit der Chlorwasserstoffkonzentration proportional ist.

Anzeichen dafür, daß die Reaktion nicht zu Ende geht, sind hier ebensowenig wie bei der Veresterung der *o*-Nitrobenzoesäure in wasserreicherem Glyzerin vorhanden.

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt.

Zwischen den Grenzen $c = 0.15$ bis 0.7 und $w = 0.02$ bis 1.4 lassen sich die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der *m*-Nitrobenzoesäure für Brigg'sche Logarithmen, Zeit in Stunden und 25° durch nachstehende Gleichung als Funktionen vom Wassergehalte darstellen:

$$k = \frac{c}{43.08 + 59.73 w + 5.740 w^{3/2}}$$

V. Paranitrobenzoesäure.

Die verwendete Säure war ein Kahlbaum'sches Präparat; 0.1342 g benötigten zur Neutralisierung 8.20 cm^3 0.09791 norm. Barytlauge (ber. 8.21). In wasserfreiem Glyzerin beträgt die Löslichkeit bei 25° nur 0.03 Mole pro Liter entsprechend 0.4 Gewichtsprozenten.

1. Versuche in wasserfreiem Glyzerin.

Tabelle 30.

$$A = 2.39$$

$$C = 15.42$$

$$a = 0.0262$$

$$c = 0.1693$$

t	$A-X$	$A-X_{\text{kor.}}^1$	$k \cdot 10^5$	$k_{\text{kor.}} \cdot 10^5$
0.41	2.38	2.38	—	—
9.75	2.13	2.14	513	492
33.05	1.67	1.69	471	452
50.41	1.34	1.38	498	473
75.7	1.06	1.12	467	435
104.2	0.75	0.83	483	441
$k_m \cdot 10^5 = 480$		$k_m/c_{\text{ber.}} = 0.02935$	$k_{m\text{kor.}} = 449 \cdot 10^{-5}$	
$k_m/c = 0.0284$		$w_m = 0.007$	$\frac{k_{m\text{kor.}}}{c} = 265 \cdot 10^{-4}$	

Tabelle 31.

$$A = 2.47$$

$$C = 21.73$$

$$a = 0.0271$$

$$c = 0.2384$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$
0.75	2.49	—	—
8.11	2.17	693	820
31.25	1.44	750	780

¹ Mit Berücksichtigung der Chlorhydrinbildung.

² Von $t = 0.75$, $A-X = 2.49$ ab gerechnet.

(Zu Tabelle 31.)

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$
55.05	0.97	737	747
71.33	0.77	710	717
125.2	0.34	688	695
381.1	— 0.03	—	—

$k_m \cdot 10^5 = 721$	$k_m/c = 0.0302$	$k_m/c_{ber.} = 0.02925$
$w_m = 0.009$	$k_{1m} \cdot 10^5 = 737$	$\frac{k_{1m}}{c} = 0.0309$

Tabelle 32.

$A = 2.78$	$C = 33.80$	$A = 2.14$	$C = 63.47$
$a = 0.0305$	$c = 0.3706$	$a = 0.0203$	$c = 0.6023$

t	$A-X$	$k \cdot 10^4$	t	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0.51	2.77	—	0.49	2.11	—
17.11	1.82	107	13.4	1.22	182
24.25	1.47	114	16.3	1.05	190
40.86	1.06	102	21.6	0.90	174
43.52	0.97	106	21.7	0.86	182
72.70	0.46	108	23.3	0.82	179
73.21	0.43	111	278.5	— 0.04	—

$k_m \cdot 10^4 = 107$	$k_m/c_{ber.} = 0.02921$	$k_m \cdot 10^4 = 181$	$k_m/c_{ber.} = 0.02941$
$k_m/c = 0.0289$	$w_m = 0.010$	$k_m/c = 0.0300$	$w_m = 0.006$

Tabelle 34.

$A = 2.09$	$C = 68.39$	$A = 2.25$	$C = 67.61$
$a = 0.0198$	$c = 0.6471$	$a = 0.0221$	$c = 0.6641$

t	$A-X$	$k \cdot 10^4$	t	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0.39	2.09	—	0.18	2.24	—
5.31	1.62	208	3.21	1.91	222
10.12	1.38	178	4.50	1.87	179
25.40	0.68	192	10.71	1.38	198
26.71	0.67	185	23.83	0.78	196
283.4	— 0.01	—			

$k_m \cdot 10^4 = 188$	$k_m/c_{ber.} = 0.02941$	$k_m \cdot 10^4 = 196$	$k_m/c_{ber.} = 0.02945$
$k_m/c = 0.0290$	$w_m = 0.006$	$k_m/c = 0.0296$	$w_m = 0.005$

Ordnet man die Versuche mit annähernd gleichem Wassergehalte nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

¹ Von $t = 0.75$, $A-X = 2.49$ ab gerechnet.

$$w_0 = 0$$

$c \dots \dots 0.1693$	0.2384	0.3706	0.6023	0.6471	0.6641
$w_m \dots 0.007$	0.009	0.010	0.006	0.006	0.005
$k_m/c \dots 0.0284$	0.0302	0.0289	0.0300	0.0290	0.0296

Mittelwerte: $w_m = 0.008$ $k_m/c = 0.0293$

Die Zahlen beweisen, daß in wasserarmem Glyzerin auch bei dieser Säure die Veresterungsgeschwindigkeit der Chlorwasserstoffkonzentration proportional ist.

Die bei den Versuchen 31, 33 und 34 nach verhältnismäßig sehr langen Zeiten angestellten Bestimmungen zeigen, daß die Reaktion praktisch zu Ende geht. Denn mit Berücksichtigung der Chlorhydrinbildung erhält man für die betreffenden $A-X$ 0.01, 0.05, 0.09 cm^3 entsprechend einer 99.6 bis 95.7%igen Veresterung.

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glyzerin.

Tabelle 36.

$A = 5.09$ $C = 30.34$
 $a = 0.0261$ $c = 0.1556$
 $w_0 = 0.660$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.40	5.08	—
25.91	4.44	229
48.83	3.99	216
65.01	3.61	230
98.21	3.11	218
139.5	2.47	225
164.3	2.27	213
216.0	1.82	207

$k_m \cdot 10^5 = 217$ $k_m/c_{ber.} = 0.01443$
 $k_m/c = 0.0139$ $w_m = 0.666$

Tabelle 37.

$A = 4.41$ $C = 63.83$
 $a = 0.0227$ $c = 0.3280$
 $w_0 = 0.667$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.35	4.40	—
24.66	3.30	511
46.81	2.53	515
68.16	2.04	491
93.33	1.58	478
115.2	1.21	487
124.1	1.14	474

$k_m \cdot 10^5 = 489$ $k_m/c_{ber.} = 0.01435$
 $k_m/c = 0.0149$ $w_m = 0.674$

Tabelle 38.

$A = 2.69$ $C = 68.39$
 $a = 0.0259$ $c = 0.6591$
 $w_0 = 0.662$

t	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0.47	2.69	—
8.37	2.23	97

Tabelle 39.

$A = 2.81$ $C = 69.02$
 $a = 0.0271$ $c = 0.6650$
 $w_0 = 1.331$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.34	2.80	—
24.80	1.96	631

(Zu Tabellen 38 und 39.)

t	A—X	$k \cdot 10^4$	t	A—X	$k \cdot 10^5$
25·37	1·45	106	38·91	1·61	622
31·08	1·39	92	49·21	1·34	653
46·37	1·02	91	55·06	1·21	664
52·71	0·86	94	70·51	0·99	643
387·0	—0·04	—	95·01	0·69	642
$km \cdot 10^4 = 95$			$km \cdot 10^5 = 645$		
$km/c = 0·0143$			$km/c = 0·0097$		
$km/c_{ber.} = 0·01441$			$km/c_{ber.} = 0·00959$		
$w_m = 0·668$			$w_m = 1·339$		

Tabelle 40.

$$A = 2·70 \quad C = 34·47$$

$$a = 0·0260 \quad c = 0·3322$$

$$w_0 = 1·332$$

Tabelle 41.

$$A = 4·84 \quad C = 33·10$$

$$a = 0·0246 \quad c = 0·1678$$

$$w_0 = 1·330$$

t	A—X	$k \cdot 10^5$	t	A—X	$k \cdot 10^5$
0·59	2·69	—	0·49	4·83	—
27·55	2·19	330	47·33	4·06	161
48·42	1·90	315	75·55	3·69	156
71·26	1·56	334	98·01	3·31	168
96·3	1·28	337	140·2	2·86	163
119·8	1·15	309	195·2	2·46	151
168·8	0·83	305	239·1	2·03	158
982·0	—0·02	—	287·0	1·74	155
$km \cdot 10^5 = 319$			$km \cdot 10^5 = 157$		
$km/c = 0·0096$			$km/c = 0·0094$		
$km/c_{ber.} = 0·00959$			$km/c_{ber.} = 0·00960$		
$w_m = 1·339$			$w_m = 1·336$		

Die nach verhältnismäßig sehr langen Zeiten ausgeführten Bestimmungen lassen erkennen, daß auch in wasserreicherem Glyzerin die Reaktion praktisch zu Ende geht.

Ordnet man die Versuche mit angenähert gleichem Wassergehalte nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

$w_m = 0·666$ bis $0·674$			
c	0·1556	0·3280	0·6591
w_m	0·666	0·674	0·668
km/c	0·0139	0·0149	0·0143
$w_m = 1·336$ bis $1·339$			
c	0·1678	0·3322	0·6650
w_m	1·336	1·339	1·339
km/c	0·0094	0·0096	0·0097
Mittelwerte			
0·669			
0·0144			
1·338			
0·0096			

Die Zahlen zeigen wieder, daß in wasserreicherem Glyzerin auch bei dieser Säure die Veresterungsgeschwindigkeit der Salzsäurekonzentration proportional ist.

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt.

Die Abhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der Paranitrobenzoesäure vom Wassergehalt läßt sich zwischen den Grenzen $c = 0.15$ bis 0.7 und $w = 0.008$ bis 1.34 für Zeit in Stunden, Brigg'sche Logarithmen und 25° durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$k = \frac{c}{33.68 + 55.13 w - 2.067 w^{3/2}}$$

VI. Vergleich mit der Veresterungsgeschwindigkeit mit äthylalkoholischer Salzsäure.

Nachstehend sind für die drei Nitrobenzoesäuren die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten — für Brigg'sche Logarithmen, Stunden und 25° — für die Veresterung in Äthylalkohol¹ und in Glyzerin für einige Chlorwasserstoff- und Wasserkonzentrationen berechnet.

Der Index a bezieht sich auf Alkohol, der Index g auf Glyzerin. In der Prozentkolonne sind die Konstanten in Prozenten der für die gleiche Salzsäurekonzentration bei einem mittleren Wassergehalte von 0.030 Molen pro Liter gefundenen angegeben. In den Rubriken v_a und v_g sind unter b , beziehungsweise on die Konstanten der betreffenden Säuren in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäure (b), beziehungsweise Orthonitrobenzoesäure (on) für die gleiche Salzsäure- und mittlere Wasserkonzentration angeführt.

Wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht, sind bei den drei Nitrobenzoesäuren die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit in Äthylalkohol bei $w = 0.030$ um 41 bis 66% bei $w = 0.065$ um 24 bis 42% größer als in Glyzerin.

In wasserreicheren Medien verschiebt sich entsprechend der viel stärkeren verzögernden Wirkung des Wassers in Äthylalkohol namentlich bei kleineren Salzsäurekonzentrationen das Verhältnis immer mehr zugunsten des Glyzerins. Bei $w = 0.733$ und $c = \frac{2}{3}$ werden in beiden Medien ungefähr die gleichen Konstanten gefunden, bei $c = \frac{1}{3}$, beziehungsweise $\frac{1}{6}$ sind die Konstanten in Äthylalkohol nur mehr 65 bis 68%, beziehungsweise 46 bis 48% von denen in Glyzerin und bei $w = 1.346$ bloß 36 bis 44%, beziehungsweise 25 bis 31% für $c = \frac{2}{3}$, dagegen immerhin noch 63 bis 75%.

¹ Ann. d. Ch., 354, 186 (1906).

Säure	w_m	c	Alkohol		Glyzerin		k_a	v_a		v_g	
			$k \cdot 10^3$	η_0	$k \cdot 10^3$	η_0	k_g	b	η_n	b	η_n
Orthonitrobenzoe-	0.030	1/6	—	—	0.396	100	—	—	—	0.0608	1
	0.065	1/6	0.472	—	0.382	96.5	1.24	0.0536	1	0.0682	1
	0.733	1/6	—	—	0.207	52.4	—	—	—	0.1039	1
	1.346	1/6	—	—	0.147	37.2	—	—	—	0.0955	1
Metanitrobenzoe-	0.030	1/6	6.15	100	3.71	100	1.66	0.579	—	0.570	9.32
	0.065	1/6	5.03	81.7	3.54	95.4	1.42	0.571	10.7	0.632	9.27
	0.733	1/6	0.854	13.9	1.84	49.6	0.464	0.593	—	0.923	8.89
		1/3	2.50	21.5			0.678	0.620			
	1.346	2/3	7.90	40.3	1.26	33.9	1.072	0.699	—	0.817	8.55
		1/6	0.394	6.41			0.313	0.624			
	1.346	1/3	1.095	9.44	0.746	0.698	0.435	0.630	—	—	—
		2/3	3.75	19.1			—	—			
Paranitrobenzoe-	0.030	1/6	6.64	100	4.72	100	1.41	0.625	—	0.725	11.9
	0.065	1/6	6.13	92.3	4.48	94.9	1.37	0.696	13.0	0.799	11.7
	0.733	1/6	1.09	16.4	2.29	48.5	0.476	0.757	—	1.15	11.1
		1/3	2.96	22.1			0.647	0.735			
	1.346	2/3	8.91	33.1	1.59	33.8	0.972	0.788	—	1.04	10.8
		1/6	0.405	6.10			0.254	0.651			
	1.346	1/3	1.15	6.81	0.626	0.742	0.361	0.660	—	—	—
		2/3	3.99	14.8			—	—			

Ebenso wie in Äthylalkohol ist auch in Glyzerin der verzögernde Einfluß des Wassers auf die Veresterungsgeschwindigkeit bei der Benzoesäure größer als bei den Nitrobenzoesäuren, was mit dem Befunde bei anderen aromatischen und insbesondere aliphatischen Säuren übereinstimmt.

Für $c = 1/6$ und $n = 0.065$ ist das Verhältnis der Konstanten der Benzoesäure zu denen der drei Nitrobenzoesäuren in Äthylalkohol 1:0.054:0.57:0.70, in Glyzerin 1:0.068:0.63:0.80, das der Konstanten der Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoesäure in Äthylalkohol 1:10.7:13.0, in Glyzerin 1:9.27:11.7. Der Unterschied der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeiten der drei Nitrobenzoesäuren zu der der Benzoesäure und der Meta- und Para- zur Orthonitrobenzoesäure ist also in Glyzerin etwas kleiner als in Äthylalkohol. Die Verschiebung zugunsten der Orthosäure ist indessen weit kleiner als sie bei den Oxybenzoesäuren sowohl in Glyzerin als auch in Glykol beobachtet worden ist.

Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Nitrobenzoesäuren bei 25° sowohl in absolutem als auch in wasserhaltigem Glyzerin mit Chlorwasserstoff als Katalysator gemessen und die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der Konzentration

des letzteren proportional gefunden. Ihre Abhängigkeit vom Wassergehalt wird durch Formeln dargestellt. Bei der Orthonitrobenzoesäure muß die Chlorhydrinbildung berücksichtigt werden.

Unter den Versuchsbedingungen findet praktisch vollständige oder fast vollständige Veresterung statt, so daß die Wiederverseifung vernachlässigt werden kann. Für 0.07 norm. Wasserkonzentration sind die Koeffizienten in Glyzerin etwa um ein Viertel kleiner als in Äthylalkohol, für 0.7 norm. Wasser- und 0.167 norm. Salzsäurekonzentration dagegen mehr als doppelt so groß, entsprechend der viel geringeren verzögernden Wirkung des Wassers in Glyzerin. Die letztere ist bei den Nitrobenzoesäuren etwas kleiner als bei der Benzoesäure, was mit früheren Befunden übereinstimmt.

Der Unterschied zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten der drei Nitrobenzoesäuren zu denen der Benzoesäure und der *m*- und *p*- zur *o*-Nitrobenzoesäure ist in Glyzerin etwas kleiner als in Äthylalkohol, doch ist die Abweichung im letzteren Falle sehr viel kleiner, als sie sich bei den Oxysäuren sowohl in Glyzerin als auch in Äthylalkohol ergeben hatte.

Vorliegende Untersuchung ist teilweise mit Unterstützung der »van't Hoff-Stiftung« ausgeführt worden. Wir sprechen dafür auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Die für die vorliegende Arbeit notwendige 1,6-Dibromhexan ist nach den bisher bekannten Darstellungsmethoden ziemlich schwer zugänglich. Die besten von diesen sind die von J. v. Braun³ und Hamon⁴ angegebenen, wonach das 1,6-Dibromhexan aus Dibenzoylhexamethylendiamin $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(CH_2)_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ und Phosphorpentabromid, beziehungsweise aus 1,3-Jodphenoxypropan $(CH_2)_3OC_6H_4$ und Natrium über das 1,6-Diphenoxyhexan gewonnen wird. Wir stellen das 1,6-Dibromhexan durch Einleiten von Bromwasserstoff⁵ in 1,6-Hexandiol dar. Während das letztere bisher ebenfalls nur schwer sich gewinnen ließ, konnten wir durch Verbesserung der Reduktionsmethode des Adipinsäuredimethylesters mittels Natrium und Alkohol nach Bouveault und Blanc⁶ die Ausbeute an Hexamethylenglykol so sehr erhöhen, daß dadurch

³ Monatshefte für Chemie, 48, 185 (1927).

⁴ Ber. 43, 2853 (1910).

⁵ Ber. 39, 2020 (1906).

⁶ Compt. rend. 136, 98, 244 (1903).

⁷ Auf diese Weise stellte Chail. Helv. Chim. Acta, IX, 264 (1926), eine Reihe von Dibromparaffinen dar.

⁸ Bull. de Soc. Chim. de France, (3) 37, 1294, C. 1905, I, 12.

des letzteren proportional gefunden. Ihre Abhängigkeit vom Wasser-
gehalt wird durch Formeln dargestellt, bei der Orthonitrobenzoesäure
muss die Chlorhydrinbildung berücksichtigt werden.

Unter den Versuchsbedingungen findet praktisch vollständige
oder fast vollständige Veresterung statt, so daß die Widerveresterung
vernachlässigt werden kann. Für 0.07 norm. Wasserkonzentration
sind die Koeffizienten in Glycerin etwa um ein Viertel kleiner als
in Äthylalkohol, für 0.7 norm. Wasser und 0.467 norm. Salzsäure-
konzentration dagegen mehr als doppelt so groß, entsprechend der
viel geringeren verzögernden Wirkung des Wassers in Glycerin.
Die letztere ist bei den Nitrobenzoesäuren etwas kleiner als bei der
Benzoesäure, was mit früheren Befunden übereinstimmt.

Der Unterschied zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten
der drei Nitrobenzoesäuren zu denen der Benzoesäure und der
o- und p-nitrobenzoesäure ist in Glycerin etwas kleiner als
in Äthylalkohol, doch ist die Abweichung im letzteren Falle sehr
viel kleiner, als sie sich bei den Oxybenzoesäuren sowohl in Glycerin als
auch in Äthylalkohol ergeben hatte.

Vorliegende Untersuchung ist teilweise mit Unterstützung der
v. ant. Hoff-Stiftung ausgeführt worden. Wir sprechen dafür
auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Ortho-nitrobenzoesäure	156.0	0.554	0.051
Meta-nitrobenzoesäure	168.0	0.680	0.060
Para-nitrobenzoesäure	147.0	0.742	0.074

Ebenso wie in Äthylalkohol ist auch in Glycerin der ver-
zögernde Einfluß des Wassers auf die Veresterungsgeschwindigkeit
bei der Benzoesäure größer als bei den Nitrobenzoesäuren, was
mit dem Befunde bei anderen aromatischen und insbesondere al-
iphatischen Säuren übereinstimmt.

Für $c = 1/8$ und $w = 0.065$ ist das Verhältnis der Konstanten
der Benzoesäure zu denen der drei Nitrobenzoesäuren in Äthyl-
alkohol 1:0.054:0.57:0.70, in Glycerin 1:0.068:0.63:0.80, das
der Konstanten der Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoesäure in
Äthylalkohol 1:10.7:13.0, in Glycerin 1:9.27:11.7. Der Unter-
schied der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeiten der drei
Nitrobenzoesäuren zu der der Benzoesäure und der Meta- und
Para- zur Orthonitrobenzoesäure ist also in Glycerin etwas kleiner
als in Äthylalkohol. Die Verschiebung zugunsten der Orthosäure ist
jedessen weit kleiner als sie bei den Oxybenzoesäuren sowohl in
Glycerin als auch in Glykol beobachtet worden ist.

Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Nitrobenzoe-
säuren bei 25° sowohl in absolutem als auch in wasserhaltigem
Glycerin mit Chlorwasserstoff als Katalysator gemessen und die
monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der Konzentration

Neue Synthese des 1,6-Dibrom-*n*-hexans und seine Einwirkung auf *p*-Toluolsulfamid

Von

Adolf Müller und Anton Sauerwald

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1927)

Wie wir vor kurzem zeigen konnten,¹ reagiert *p*-Toluolsulfamid mit 1,4-Dibrom-*n*-butan unter Bildung von *N-p*-Toluolsulfonylpyrrolidin $(\text{CH}_2)_4 > \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Für die Entscheidung der Frage, ob man durch Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf Dibromparaffine zu höhergliedrigen zyklischen Polymethylenimininen gelangen könnte, schien es uns wichtig, zunächst das Verhalten von *p*-Toluolsulfamid zu 1,6-Dibromhexan zu prüfen. Denn der hier zu erwartende Siebenring bildet sich im allgemeinen nicht sehr leicht. Nach v. Braun² gibt 1,6-Dijodhexan mit Methylamin, Anilin, Dimethylamin und Piperidin neben Derivaten des 1,6-Diaminohexans unter Ringverengerung Abkömmlinge des α -Pipicolins. Daher schien ein analoges Verhalten auch hier möglich.

Das für die vorliegende Arbeit notwendige 1,6-Dibromhexan ist nach den bisher bekannten Darstellungsmethoden ziemlich schwer zugänglich. Die besten von diesen sind die von J. v. Braun³ und Hamonet⁴ angegebenen, wonach das 1,6-Dibromhexan aus Dibenzoylhexamethyldiamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und Phosphorpentabromid, beziehungsweise aus 1,3-Jodphenoxypropan $\text{J}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_6\text{H}_5$ und Natrium über das 1,6-Diphenoxyhexan gewonnen wird. Wir stellen das 1,6-Dibromhexan durch Einleiten von Bromwasserstoff⁵ in 1,6-Hexandiol dar. Während das letztere bisher ebenfalls nur schwer sich gewinnen ließ, konnten wir durch Verbesserung der Reduktionsmethode des Adipinsäuredimethylesters mittels Natrium und Alkohol nach Bouveault und Blanc⁶ die Ausbeute an Hexamethylenglykol so sehr erhöhen, daß dadurch

¹ Monatshefte für Chemie. 48, 155 (1927).

² Ber. 43, 2853 (1910).

³ Ber. 39, 2020 (1906).

⁴ Compt. rend. 136, 96, 244 (1903).

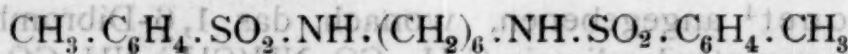
⁵ Auf diese Weise stellte Chuit, Helv. Chim. Acta. IX, 264 (1926), eine Reihe von Dibromparaffinen dar.

⁶ Bull. de Soc. Chim. de France. (3) 31, 1204, C. 1905, I, 12.

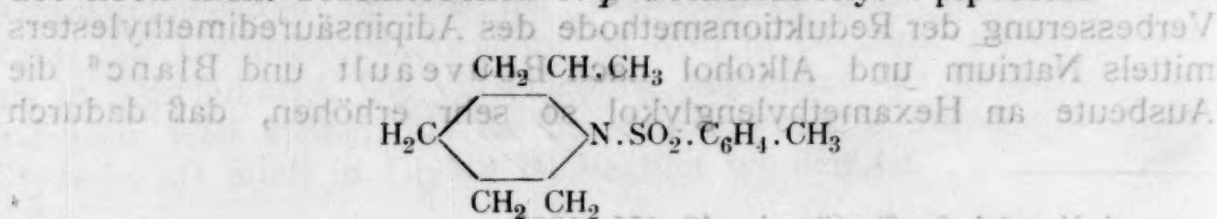
sowohl das 1,6-Hexandiol als auch das Hexamethyldibromid leichter und billiger dargestellt werden können als bisher.

Chuit¹ hat beobachtet, daß bei Reduktion des Brassylsäure-dimethylesters und des Dodecan-1,12-dicarbonsäuredimethylesters mittels Natrium und absolutem Alkohol die Ausbeuten an den entsprechenden Glykolen durch Anwendung von ganz wasserfreiem Alkohol wesentlich verbessert werden. Denn bei Anwendung von nicht ganz wasserfreiem Alkohol scheidet sich während der Operation ein unlöslicher Niederschlag aus, der die Wirksamkeit des Metalles herabsetzt. Wir verwendeten daher für die Reduktion des Adipinsäuredimethylesters sehr weitgehend entwässerten Alkohol in der Erwartung, die Ausbeute dadurch zu erhöhen.² Nach erfolgter Reduktion begegnet die Isolierung des Hexandiols einer gewissen Schwierigkeit. Bouveault und Blanc³ geben ein umständliches Verfahren dafür an, welches in der Neutralisation der Lauge und Extraktion der Salze mit Äther-Alkohol besteht. Es ist uns gelungen, dieses mühsame Verfahren durch ein viel bequemerer zu ersetzen. Nach Abdestillieren des Alkohols im Wasserdampfstrom treiben wir das Glykol mit überhitztem Wasserdampf über und unterwerfen das Destillat einer Destillation im Vakuum. Der Rückstand ist fast reines Hexamethylenglykol. Auf diese Weise erhielten wir aus 60 g Adipinsäuredimethylester 22.5 g Hexandiol = 55% der Theorie, während Bouveault und Blanc³ aus 66 g Ester 2 g und Franke und Lieben⁴ aus 40 g Ester 9 g Hexandiol erhielten.

Durch Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf 1,6-Dibrom-*n*-hexan in wässerig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd bildet sich das noch nicht bekannte *N,N'*-Bis-*p*-Toluolsulfonyl-1,6-diamino-*n*-hexan



und in etwa gleicher Menge wie dieses ein mit dem *N-p*-Toluolsulfonyl- α -pipecolin isomerer Körper, dessen Konstitution wir wegen Mangel an Material bis jetzt nicht feststellen konnten. Daß hier Isomerie aber keine Identität vorliegt, haben wir durch Darstellung des noch nicht beschriebenen *N-p*-Toluolsulfonyl- α -pipecolins



¹ L. c. 270, 272.

² Versuche, diese Verbesserung der Reduktion von Säureestern auf Fälle zu übertragen, in denen die ursprünglich von Bouveault und Blanc angegebene Methode schlechte Ausbeuten gibt oder überhaupt nicht zum Ziel führt, sind in Bearbeitung und es soll bald darüber berichtet werden.

³ Bull. de Soc. Chim. de France. (3) 31, 1204, C. 1905, I, 12.

⁴ Monatshefte für Chemie. 35, 1433 (1914).

bewiesen, welches von dem aus Dibromhexan erhaltenen Produkt verschieden ist. Ebenso sind auch die Chlorhydrate und Platinsalze sowie die Jodmethyle der hier zugrunde liegenden Basen voneinander verschieden. Alle diese Derivate sind zwar in Bezug auf Aussehen und Löslichkeit einander sehr ähnlich, unterscheiden sich aber durch ihre Schmelzpunkte.

Neben obigen Reaktionsprodukten entsteht in beträchtlicher Menge ein Öl, das nicht näher untersucht wurde, und vielleicht aus höher molekularen Verbindungen besteht. Demnach zeigt das *p*-Toluolsulfamid ein anderes Verhalten als die oben genannten von J. v. Braun¹ untersuchten Amine.

Durch Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf 1, 13-Dibrom-*n*-tridecan erhielten wir zwei Verbindungen vom Schmelzpunkt 89.5, beziehungsweise 163°, deren Mengen für eine nähere Untersuchung bisher nicht ausreichten. Wir hoffen, in kurzer Zeit über diesen Gegenstand und über das noch nicht aufgeklärte Reaktionsprodukt des Dibromhexans zu berichten.

Experimenteller Teil.

1, 6-Hexandiol.

60 g Adipinsäuredimethylester (dargestellt durch vierstündiges Kochen von Adipinsäure mit dem fünffachen Gewicht absol. Methylalkohol, dem 100% konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt wurden, in einer Ausbeute von zirka 750% der Theorie, Kp.₁₂ 110° [unkorr.]) wurden in 900 g fast vollkommen wasserfreiem Äthylalkohol gelöst. Letzteren stellten wir nach Kailan² durch sechsstündiges Kochen von 95prozentigem Alkohol mit Kalk (auf 1 l Alkohol 550 g Kalk) und Abdestillieren dar.³ Diese Lösung ließen wir auf 90 g Natrium, das vorher in möglichst großen Stücken in einen Zweiliter-Rundkolben gebracht worden war, so schnell fließen (Tropftrichter), daß das Natrium möglichst rasch schmilzt und der Alkohol so stark ins Sieden gerät, daß er am Kühler in einem Strahl zurückfließt, sich aber nicht im Kühler ansammelt. Man trachtet das Esteralkoholgemisch so rasch, als das mit Rücksicht auf den siedenden Alkohol eben möglich ist, in den Kolben mit Natrium zu bringen. Das Natrium schmilzt silberglänzend, während sich die Lösung ein wenig trübt. Ist das ganze Esteralkoholgemisch zugesetzt worden, so erhitzt man den Kolben in einem auf 110 bis 120° schon vorgewärmten Ölbad so stark, daß der Alkohol in ebenso lebhaftem Sieden wie vorher stets erhalten bleibt, bis alles Natrium gelöst ist. Nach Abkühlen fügten wir 140 cm³ Wasser hinzu und destillierten etwa 1140 cm³ (das Volum der verwendeten Alkoholmenge) mit Wasserdampf ab. Den Kolbeninhalt füllten wir nun in einen Kupferkolben⁴ von etwa 2½ l Inhalt um und destillierten mit überhitztem Wasserdampf derart, daß wir unter Einleiten eines schwachen Stromes von gesättigtem Wasserdampf in den Kolben diesen mit großer freier Flamme erhitzten. Man erhitzt anfangs möglichst stark, später jedoch nur so hoch, daß am Kühlerende

¹ Ber. 43, 2853 (1910).

² Monatshefte für Chemie. 28, 927 (1907).

³ Durch nochmaliges Kochen des so entwässerten Alkohols mit Kalk erhielten wir einen Alkohol, der keine bessere Ausbeute an 1, 6-Hexandiol ergab. Das hier angegebene Verhältnis von Ester, Alkohol und Natrium wurde von Chuit (l. c.) bei anderen Dicarbonsäureestern erprobt.

⁴ Glaskolben springen leicht bei der folgenden Operation; daher verwendet man vorteilhaft auch ein kupfernes Dampfeinleitungsrohr.

nur wenig Dämpfe entweichen; sobald dies der Fall ist, verstärkt man den eingeleiteten Wasserdampfstrom. Man unterbricht die Destillation, sobald das Destillat anfängt, wieder klar überzugehen, wobei das Volum des Destillates zirka 730 cm^3 beträgt. Nun wird das Destillat (am besten aus einem Emerykolben) im Vakuum destilliert. Bei etwa 24° geht bei 13 bis 14 mm rasch eine wässrige Lösung über. Der Rückstand wird wieder einer Vakuumdestillation unterworfen. Dabei geht fast ohne Vorlauf und Rückstand alles bei 136 bis 138° (11 mm) über. Ausbeute $22.5\text{ g} = 55.2\%$ der Theorie.

1, 6-Dibrom-*n*-hexan.

In 23 g 1,6-Hexandiol wurde bei 120 bis 130° Bromwasserstoff (aus 58 g Tetralin und 71.5 g Brom¹) innerhalb zirka $3\frac{1}{2}$ Stunden eingeleitet. Die dunkel gefärbte Lösung wurde mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum destilliert. Nach geringem Vorlauf geht die Hauptmenge bei 106° (unkorr.) bei 9 mm über, wonach im Destillierkolben ein unbedeutender Rückstand bleibt. Ausbeute $33.7\text{ g} = \text{zirka } 70\%$ der Theorie.

N, N'-Bis-*p*-Toluolsulfonyl-1, 6-diamino-*n*-hexan.

Zu einer am Rückflußkühler siedenden Lösung von 41.6 g 1,6-Dibromhexan und 29.1 g *p*-Toluolsulfamid in 125 cm^3 95prozentigem Alkohol wurde eine Lösung² von 19.1 g Kaliumhydroxyd in 19 cm^3 Wasser und 190 cm^3 Alkohol in fünf Anteilen zugesetzt. Ein neuer Anteil wurde immer erst nach Verbrauch des Alkalis hinzugefügt. Nach elfstündigem Kochen war alles Alkali verbraucht. Der Alkohol wurde hierauf abdestilliert, der Rückstand mit Äther und Wasser aufgenommen, die ätherische Lösung zur vollständigen Entfernung des Kaliumbromids mit Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert. Läßt man den Rückstand im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen, so bildet sich nach einigen Tagen ein Krystallbrei. Man verreibt letzteren mit Äther und saugt ab. Der farblose krystallinische Niederschlag (9.2 g) ist fast reines N, N'-Bis-*p*-Toluolsulfonyl-1,6-diaminohexan. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol ist die Substanz analysenrein. Sie erweicht bei zirka 146° , schmilzt scharf bei 151.4° (korr.), ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Eisessig, sehr schwer in Äther.

0.1949 g Substanz gaben 0.4048 g CO_2 und 0.1151 g H_2O ;

0.2286 g " " 13.3 cm^3 N (21° , 745 mm);

0.0907 g " " 0.1004 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$: C 56.55, H 6.65, N 6.80, S 15.11%;

gef.: C 56.64, H 6.61, N 6.49, S 15.21%.

Um die Konstitution dieser Verbindung sicherzustellen, erhitzen wir 3.8 g derselben mit 15.5 cm^3 konzentrierter Salzsäure

¹ Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie. III, Bd. 865 (1923).

² Diese Lösung ist nicht ganz homogen, daher wurde jedesmal gut durchgeschüttelt.

(D. 1·19) fünf Stunden auf 170° im Bombenrohr. Nach Abtrennen vom Toluol wurde mit Kalilauge übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Die Base geht dabei nur langsam über. Nach Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten Destillates wurde der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so gewonnene Substanz zeigte den Schmelzpunkt 248 bis 250° (unkorr.), der mit dem von Curtius und Clemm¹ für das salzsaure 1,6-Diaminohexan angegebenen übereinstimmt.

$0\cdot1574$ g. Substanz gaben $0\cdot2210$ g. CO_2 und $0\cdot1364$ g. H_2O ;

$0\cdot1445$ g. „ „ $0\cdot2175$ g. AgCl .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2$: C $38\cdot08$, H $9\cdot59$, Cl $37\cdot51\%$;

gef.: C $38\cdot29$, H $9\cdot70$, Cl $37\cdot24\%$.

Das aus dem Chlorhydrat durch Benzoylierung nach den Angaben von Curtius und Clemm² dargestellte Produkt schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei $162\cdot5^{\circ}$ (korr.), nach nochmaligem Umlösen aus Benzol ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Die genannten Forscher geben für Dibenzoyl-1,6-diaminohexan den Schmelzpunkt 157 bis 158° an. Daher ist die Konstitution unserer Verbindung als N,N'-Bis-*p*-Toluolsulfonyl-1,6-diaminohexan erwiesen.

Das ätherische Filtrat von letztgenannter Verbindung, welches oben gewonnen wurde, gibt nach Abdestillieren des Äthers und Stehenlassen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum einen Krystallbrei. Daraus gewinnt man die Krystalle durch Absaugen, eine wegen der bedeutenden Viskosität der Mutterlauge langwierige Operation. Die durch möglichst vollständiges Absaugen (ohne nachzuwaschen) erhaltene farblose Krystallmasse löst man aus Ligroin um, wobei ein dunkel gefärbter, öliges Rückstand bleibt, von welchem man die heiße Ligroinlösung abgießt. Die so gewonnene Substanz ($7\cdot4$ g) hat den Schmelzpunkt 72° (korr.), der sich durch wiederholtes Umlösen aus Ligroin nicht ändert. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig.

$0\cdot1552$ g. Substanz gaben $0\cdot3520$ g. CO_2 und $0\cdot1022$ g. H_2O ;

$0\cdot3671$ g. „ „ $18\cdot40$ cm³ N (24° , 744 mm);

$0\cdot1694$ g. „ „ $0\cdot1599$ g. BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$: C $61\cdot00$, H $7\cdot56$, N $5\cdot53$, S $12\cdot66\%$;

gef.: C $61\cdot86$, H $7\cdot37$, N $5\cdot50$, S $12\cdot97\%$.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

$0\cdot0047$ g Substanz in $0\cdot0561$ g Kampfer gaben eine Depression von $13\cdot5^{\circ}$.

Molekulargewicht: ber. 253;

gef.: 248.

¹ Journ. f. prakt. Chemie. 62, 205 (1900).

² L. c. 210.

nur wenig Dämpfe entweichen; sobald dies der Fall ist, verstärkt man den eingeleiteten Wasserdampfstrom. Man unterbricht die Destillation, sobald das Destillat anfängt, wieder klar überzugehen, wobei das Volum des Destillates zirka 730 cm^3 beträgt. Nun wird das Destillat (am besten aus einem Emerykolben) im Vakuum destilliert. Bei etwa 24° geht bei 13 bis 14 mm rasch eine wässrige Lösung über. Der Rückstand wird wieder einer Vakuumdestillation unterworfen. Dabei geht fast ohne Vorlauf und Rückstand alles bei 136 bis 138° (11 mm) über. Ausbeute $22.5\text{ g} = 55.2\%$ der Theorie.

1, 6-Dibrom-*n*-hexan.

In 23 g 1, 6-Hexandiol wurde bei 120 bis 130° Bromwasserstoff (aus 58 g Tetralin und 71.5 g Brom¹) innerhalb zirka $3\frac{1}{2}$ Stunden eingeleitet. Die dunkel gefärbte Lösung wurde mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum destilliert. Nach geringem Vorlauf geht die Hauptmenge bei 106° (unkorr.) bei 9 mm über, wonach im Destillierkolben ein unbedeutender Rückstand bleibt. Ausbeute $33.7\text{ g} = \text{zirka } 70\%$ der Theorie.

N, N'-Bis-*p*-Toluolsulfonyl-1, 6-diamino-*n*-hexan.

Zu einer am Rückflußkühler siedenden Lösung von 41.6 g 1, 6-Dibromhexan und 29.1 g *p*-Toluolsulfamid in 125 cm^3 95prozentigem Alkohol wurde eine Lösung² von 19.1 g Kaliumhydroxyd in 19 cm^3 Wasser und 190 cm^3 Alkohol in fünf Anteilen zugesetzt. Ein neuer Anteil wurde immer erst nach Verbrauch des Alkalis hinzugefügt. Nach elfstündigem Kochen war alles Alkali verbraucht. Der Alkohol wurde hierauf abdestilliert, der Rückstand mit Äther und Wasser aufgenommen, die ätherische Lösung zur vollständigen Entfernung des Kaliumbromids mit Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert. Läßt man den Rückstand im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen, so bildet sich nach einigen Tagen ein Krystallbrei. Man verreibt letzteren mit Äther und saugt ab. Der farblose krystallinische Niederschlag (9.2 g) ist fast reines N, N'-Bis-*p*-Toluolsulfonyl-1, 6-diaminohexan. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol ist die Substanz analysenrein. Sie erweicht bei zirka 146° , schmilzt scharf bei 151.4° (kor.), ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Eisessig, sehr schwer in Äther.

0.1949 g Substanz gaben 0.4048 g CO_2 und 0.1151 g H_2O ;

0.2286 g „ „ 13.3 cm^3 N (21° , 745 mm);

0.0907 g „ „ 0.1004 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$: C 56.55, H 6.65, N 6.60, S 15.11%;

gef.: C 56.64, H 6.61, N 6.49, S 15.21%.

Um die Konstitution dieser Verbindung sicherzustellen, erhitzen wir 3.8 g derselben mit 15.5 cm^3 konzentrierter Salzsäure

¹ Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie. III, Bd. 865 (1923).

² Diese Lösung ist nicht ganz homogen, daher wurde jedesmal gut durchgeschüttelt.

(D. 1·19) fünf Stunden auf 170° im Bombenrohr. Nach Abtrennen vom Toluol wurde mit Kalilauge übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Die Base geht dabei nur langsam über. Nach Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten Destillates wurde der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so gewonnene Substanz zeigte den Schmelzpunkt 248 bis 250° (unkorr.), der mit dem von Curtius und Clemm¹ für das salzsaure 1, 6-Diaminohexan angegebenen übereinstimmt.

0·1574 g Substanz gaben 0·2210 g CO₂ und 0·1364 g H₂O;

0·1445 g „ „ 0·2175 g AgCl.

Ber. für C₆H₁₈N₂Cl₂: C 38·08, H 9·59, Cl 37·51%;

gef.: C 38·29, H 9·70, Cl 37·24%.

Das aus dem Chlorhydrat durch Benzoylierung nach den Angaben von Curtius und Clemm² dargestellte Produkt schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 162·5° (korr.), nach nochmaligem Umlösen aus Benzol ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Die genannten Forscher geben für Dibenzoyl-1, 6-diaminohexan den Schmelzpunkt 157 bis 158° an. Daher ist die Konstitution unserer Verbindung als N, N'-Bis-*p*-Toluolsulfonyl-1, 6-diaminohexan erwiesen.

Das ätherische Filtrat von letztgenannter Verbindung, welches oben gewonnen wurde, gibt nach Abdestillieren des Äthers und Stehenlassen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum einen Krystallbrei. Daraus gewinnt man die Krystalle durch Absaugen, eine wegen der bedeutenden Viskosität der Mutterlauge langwierige Operation. Die durch möglichst vollständiges Absaugen (ohne nachzuwaschen) erhaltene farblose Krystallmasse löst man aus Ligroin um, wobei ein dunkel gefärbter, öliges Rückstand bleibt, von welchem man die heiße Ligroinlösung abgießt. Die so gewonnene Substanz (7·4 g) hat den Schmelzpunkt 72° (korr.), der sich durch wiederholtes Umlösen aus Ligroin nicht ändert. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig.

0·1552 g Substanz gaben 0·3520 g CO₂ und 0·1022 g H₂O;

0·3671 g „ „ 18·40 cm³ N (24°, 744 mm);

0·1694 g „ „ 0·1599 g BaSO₄.

Ber. für C₁₃H₁₉O₂NS: C 61·60, H 7·56, N 5·53, S 12·66%;

gef.: C 61·86, H 7·37, N 5·50, S 12·97%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0·0047 g Substanz in 0·0561 g Kampfer gaben eine Depression von 13·5°.

Molekulargewicht: ber. 253;

gef.: 248.

¹ Journ. f. prakt. Chemie. 62, 205 (1900).

² L. c. 210.

Zur Abspaltung des Toluolschwefelsäurerestes wurden 7.4 g Substanz mit 22 cm³ konzentrierter Salzsäure (D. 1.19) 6½ Stunden auf 160° erhitzt. Nach Abtrennen vom Toluol und Übersättigen mit Kalilauge wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillat nach Ansäuern mit Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft. Es bleibt ein fast farbloser, krystallinischer Rückstand, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroin, schwer löslich in Aceton. Aus Aceton erhielten wir schneeweiße, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 234° (unkorr.). Die Analyse dieses Körpers stimmt auf das Chlorhydrat einer mit α -Pipicolin isomeren Base.

0.1071 g Substanz gaben 0.2090 g CO₂ und 0.0961 g H₂O;

0.1579 g " " 14.97 cm³ N (23°, 747 mm);

0.0786 g " " 0.0827 g AgCl.

Ber. für C₆H₁₄NCl: C 53.10, H 10.41, N 10.33, Cl 26.15%;

gef.: C 53.22, H 10.04, N 10.50, Cl 26.03%.

Zum Vergleich stellten wir das Chlorhydrat aus möglichst reinem α -Pipicolin dar. Zu diesem Zweck reduzierten wir die konstant siedende Fraktion aus α -Picolin »Kahlbaum« mit Natrium und absolutem Alkohol nach Ladenburg,¹ wobei wir es vorteilhaft fanden, die Lösung von 11.5 g α -Picolin in 432 g absolutem Alkohol auf 43 g Natrium fließen zu lassen, wie bei der oben beschriebenen Reduktion des Adipinsäuredimethylesters. Das α -Pipicolin wurde nach den Angaben von Bunzel² und v. Braun³ in die Benzoylverbindung übergeführt, diese im Vakuum destilliert, nach Auskrystallisieren auf Ton abgepreßt und wieder im Vakuum destilliert, wobei fast alles zwischen 172.0 und 172.5° (unkorr.) bei 10 mm überging und nach wenigen Minuten erstarrte. Schmelzpunkt 46.5 bis 47° (korr.). Die Benzoylverbindung wurde durch 3½ stündiges Erhitzen auf 175° mit der vierfachen Volummenge ihres Gewichtes konzentrierter Salzsäure (D. 1.19) verseift, von der Benzoesäure abfiltriert, das Filtrat mit Kalilauge übersättigt, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat nach Ansäuern mit Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft. Auf diese Weise erhielten wir ein schwach gelblich gefärbtes Chlorhydrat, das aus Aceton in feinen, rein weißen Nadeln krystallisierte. Der Schmelzpunkt 210° (korr.) ändert sich nicht durch mehrmaliges Umlösen aus Aceton.

Das aus dem Chlorhydrat unserer Base (vom Schmelzpunkt 234°) dargestellte orangegelbe Platinsalz stimmt in Farbe und Löslichkeit mit dem von Lipp⁴ beschriebenen Platinsalz des α -Pipicolins überein. Nur beim Schmelzpunkt fanden wir eine kleine Abweichung, da unser Salz unter Zersetzung bei 196 bis 197° (korr., bei sehr langsamem Erwärmen) schmilzt, während Lipp für den Zersetzungspunkt des Platinsalzes aus α -Pipicolin 200 bis 202° angibt.

0.1255 g Substanz gaben 0.0402 g Pt.

Ber. für C₁₂H₂₈N₂Cl₆Pt: Pt 32.09%;

gef.: 32.03%.

¹ Ladenburg, Liebigs Ann. 247, 62 (1888); Lipp, ibid. 289, 214 (1896).

² Ber. 22, 1054 (1889).

³ Ber. 44, 1042 (1911); 59, 1788 (1926).

⁴ Liebigs Ann. 289, 211 (1896).

Durch Behandlung unserer Base mit überschüssigem Jodmethyl und Kalilauge in wässrig-methylalkoholischer Lösung stellten wir ihr Methylierungsprodukt dar. Nach Umlösen aus absolutem Alkohol erhielten wir rein weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 265° (korr. in zugeschmolzener Kapillare).

0.2218 g Substanz gaben 0.2034 g AgJ.

Ber. für $C_8H_{18}NJ$: J 49.76%;

gef.: 49.57%.

Das in gleicher Weise aus (über die Benzoylverbindung, wie oben beschrieben, gereinigtem) α -Pipicolin dargestellte Jodmethylat verhielt sich abweichend von der Angabe von J. v. Braun,¹ wonach das Dimethyl- α -pipicoliniumjodid bei 255° schmelzen soll. Das von uns erhaltene, durch Umlösen aus absolutem Alkohol gereinigte Jodmethylat verflüchtigt sich beim Erhitzen auf dem Porzellanschalen ohne zu schmelzen. In zugeschmolzener Kapillare im Silbernitratbad erhitzt (Kapillare bis zur halben Höhe im Bad), schmilzt es scharf unter Aufschäumen bei 320 bis 321° (unkorr.) fast farblos.

0.1448 g Substanz gaben 0.2023 g CO_2 und 0.0950 g H_2O ;

0.1081 g " " 0.0991 g AgJ.

Ber. für $C_8H_{18}NJ$: C 37.64, H 7.11, J 49.76%;

gef.: C 38.10, H 7.34, J 49.55%.

Schließlich stellten wir das noch unbekannte *N-p*-Toluolsulfonyl- α -pipicolin dar. *p*-Toluolsulfochlorid wurde mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem (über die Benzoylverbindung gereinigtem) α -Pipicolin und Kalilauge geschüttelt und nach Stehen über Nacht eine halbe Stunde unter Schütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen, der Äther abdestilliert und der Rückstand durch Evakuieren im Wasserbad getrocknet. Man erhält ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das nach Stehen über Nacht erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wird der Körper ganz rein erhalten. Schmelzpunkt 54.5 bis 55° (korr.).

0.1237 g Substanz gaben 0.2814 g CO_2 und 0.0800 g H_2O ;

0.1477 g " " 0.1371 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{19}O_2NS$: C 61.60, H 7.56, S 12.66%;

gef.: C 62.04, H 7.24, S 12.75%.

¹ Ber. 43, 2858 (1910).

¹ Wagner Akad. Ber. II, 134, 135 (1925). Monatshefte für Chemie, 46, 1025 (1925).

² Bull. Bur. Stand., 9, 332, 367, 409, 474, Wash. 1913.

³ Ber. 47, 2881 (1911).

⁴ Vgl. Küster, Zeitschr. für anorg. Chemie, 23, 134 (1897).

Zur Abspaltung des Toluolschwefelsäurerestes wurden 7.4 g Substanz mit 22 cm³ konzentrierter Salzsäure (D. 1.19) 6½ Stunden auf 160° erhitzt. Nach Abtrennen vom Toluol und Übersättigen mit Kalilauge wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillat nach Ansäuern mit Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft. Es bleibt ein fast farbloser, krystallinischer Rückstand, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroin, schwer löslich in Aceton. Aus Aceton erhielten wir schneeweiße, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 234° (unkorr.). Die Analyse dieses Körpers stimmt auf das Chlorhydrat einer mit α -Pipicolin isomeren Base.

0.1071 g Substanz gaben 0.2090 g CO₂ und 0.0961 g H₂O;

0.1579 g " " 14.97 cm³ N (23°, 747 mm);

0.0786 g " " 0.0827 g AgCl.

Ber. für C₆H₁₄NCl: C 53.10, H 10.41, N 10.33, Cl 26.15%;

gef.: C 53.22, H 10.04, N 10.50, Cl 26.03%.

Zum Vergleich stellten wir das Chlorhydrat aus möglichst reinem α -Pipicolin dar. Zu diesem Zweck reduzierten wir die konstant siedende Fraktion aus α -Picolin »Kahlbaum« mit Natrium und absolutem Alkohol nach Ladenburg,¹ wobei wir es vorteilhaft fanden, die Lösung von 11.5 g α -Picolin in 432 g absolutem Alkohol auf 43 g Natrium fließen zu lassen, wie bei der oben beschriebenen Reduktion des Adipinsäuredimethylesters. Das α -Pipicolin wurde nach den Angaben von Bunzel² und v. Braun³ in die Benzoylverbindung übergeführt, diese im Vakuum destilliert, nach Auskrystallisieren auf Ton abgepreßt und wieder im Vakuum destilliert, wobei fast alles zwischen 172.0 und 172.5° (unkorr.) bei 10 mm überging und nach wenigen Minuten erstarrte. Schmelzpunkt 46.5 bis 47° (korr.). Die Benzoylverbindung wurde durch 3½ stündiges Erhitzen auf 175° mit der vierfachen Volummenge ihres Gewichtes konzentrierter Salzsäure (D. 1.19) verseift, von der Benzoesäure abfiltriert, das Filtrat mit Kalilauge übersättigt, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat nach Ansäuern mit Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft. Auf diese Weise erhielten wir ein schwach gelblich gefärbtes Chlorhydrat, das aus Aceton in feinen, rein weißen Nadeln krystallisierte. Der Schmelzpunkt 210° (korr.) ändert sich nicht durch mehrmaliges Umlösen aus Aceton.

Das aus dem Chlorhydrat unserer Base (vom Schmelzpunkt 234°) dargestellte orangegelbe Platinsalz stimmt in Farbe und Löslichkeit mit dem von Lipp⁴ beschriebenen Platinsalz des α -Pipicolins überein. Nur beim Schmelzpunkt fanden wir eine kleine Abweichung, da unser Salz unter Zersetzung bei 196 bis 197° (korr., bei sehr langsamem Erwärmen) schmilzt, während Lipp für den Zersetzungspunkt des Platinsalzes aus α -Pipicolin 200 bis 202° angibt.

0.1255 g Substanz gaben 0.0402 g Pt.

Ber. für C₁₂H₂₈N₂Cl₆Pt: Pt 32.09%;

gef.: 32.03%.

¹ Ladenburg, Liebigs Ann. 247, 62 (1888); Lipp, ibid. 289, 214 (1896).

² Ber. 22, 1054 (1889).

³ Ber. 44, 1042 (1911); 59, 1788 (1926).

⁴ Liebigs Ann. 289, 211 (1896).

Durch Behandlung unserer Base mit überschüssigem Jodmethyl und Kalilauge in wässrig-methylalkoholischer Lösung stellten wir ihr Methylierungsprodukt dar. Nach Umlösen aus absolutem Alkohol erhielten wir rein weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 265° (korr. in zugeschmolzener Kapillare).

0.2218 g Substanz gaben 0.2034 g AgJ.

Ber. für $C_8H_{18}NJ$: J 49.76%;

gef.: 49.57%.

Das in gleicher Weise aus (über die Benzoylverbindung, wie oben beschrieben, gereinigtem) α -Pipicolin dargestellte Jodmethylat verhielt sich abweichend von der Angabe von J. v. Braun,¹ wonach das Dimethyl- α -pipicoliniumjodid bei 255° schmelzen soll. Das von uns erhaltene, durch Umlösen aus absolutem Alkohol gereinigte Jodmethylat verflüchtigt sich beim Erhitzen auf dem Porzellanschalen ohne zu schmelzen. In zugeschmolzener Kapillare im Silbernitratbad erhitzt (Kapillare bis zur halben Höhe im Bad), schmilzt es scharf unter Aufschäumen bei 320 bis 321° (unkorr.) fast farblos.

0.1448 g Substanz gaben 0.2023 g CO_2 und 0.0950 g H_2O ;

0.1081 g " " 0.0991 g AgJ.

Ber. für $C_8H_{18}NJ$: C 37.64, H 7.11, J 49.76%;

gef.: C 38.10, H 7.34, J 49.55%.

Schließlich stellten wir das noch unbekannte *N-p*-Toluolsulfonyl- α -pipicolin dar. *p*-Toluolsulfochlorid wurde mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem (über die Benzoylverbindung gereinigtem) α -Pipicolin und Kalilauge geschüttelt und nach Stehen über Nacht eine halbe Stunde unter Schütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen, der Äther abdestilliert und der Rückstand durch Evakuieren im Wasserbad getrocknet. Man erhält ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das nach Stehen über Nacht erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wird der Körper ganz rein erhalten. Schmelzpunkt 54.5 bis 55° (korr.).

0.1237 g Substanz gaben 0.2814 g CO_2 und 0.0800 g H_2O ;

0.1477 g " " 0.1371 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{19}O_2NS$: C 61.60, H 7.56, S 12.66%;

gef.: C 62.04, H 7.24, S 12.75%.

¹ Ber. 43, 2858 (1910).

¹ Wiener Akad. Ber. 116, 134, 333 (1925); Monatshefte für Chemie, 46, 1129 (1925).

² Bull. Bur. Stand., 9, 332, 367, 400, 474, Wash. 1913.

³ Ber. 47, 2881 (1911).

⁴ Vgl. Küster, Zeitschr. für angew. Chemie, 43, 134 (1930).

Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Stearolaktons mit alkoholischer Lauge

Von

Anton Kailan und Alfred Blumenstock

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1927)

Dem einen von uns (Blumenstock) ist es, wie er vor kurzem¹ zeigen konnte, gelungen, das Stearolakton in genügender Ausbeute und Reinheit durch Verbesserung der bisherigen Darstellungsmethoden zu erhalten.

Nunmehr sollte nicht nur die Verseifungsgeschwindigkeit, sondern auch die Bildungsgeschwindigkeit dieses wichtigen Laktons gemessen werden.

Indessen erhält man bei dem Versuche, die freie Oxystearinsäure durch Verseifung des Laktons mit der berechneten Alkalimenge, Zusatz der äquivalenten Salzsäuremenge und rasches Ausäthern darzustellen, nicht die Oxysäure, sondern immer wieder das Lakton. Aus diesem Grunde konnte nur die Verseifungsgeschwindigkeit gemessen werden, und zwar wurde sie sowohl in sehr wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol mit Natriumhydroxyd, beziehungsweise Natriumalkoholat bestimmt.

Die Messungen wurden wie folgt ausgeführt. Das Lakton wurde in geeichte und gedämpfte 35-cm³-Kolben eingewogen. Da die Löslichkeit des Laktons in Alkohol verhältnismäßig gering ist, wurde bei absolutem Alkohol die Konzentration von 0.025 Molen, bei wasserreicherem Alkohol die von 0.021 Molen nicht überschritten. Die Dichte des verwendeten, über Kalk getrockneten lufthaltigen Alkohols war im Mittel $d_{25^\circ} = 0.78532$. Da nun das spezifische Gewicht des lufthaltigen absoluten

Alkohols nach den Messungen von Osborne und Mc. Kelvy² 0.78506 beträgt und das von luftfreiem 0.78514, was in guter Übereinstimmung steht mit dem gleichfalls für luftfreien absoluten Alkohol von A. Kailan³ gefundenen und durch kinetische Messungen kontrollierten Wert 0.78513, anderseits Zusatz von 0.1 Gewichtsprozenten Wasser das spezifische Gewicht des Alkohols um 31 Einheiten der fünften Stelle erhöht, so entspricht obiger Wert einem Wassergehalt von 0.084 Gewichtsprozenten, das sind 0.0365 Mole pro Liter bei 25°. Die zur Verseifung dienende alkoholische Lauge wurde durch Eintragen von Natrium in diesen Alkohol bei Siedetemperatur⁴ hergestellt und für jeden Versuch aus einer geeichten Pipette die nötige Menge zugesetzt. Bei den Versuchen mit wasserreichem Alkohol wurde gleichfalls obiger wasserarme Alkohol verwendet und eine gewogene Menge Leitfähigkeitswasser aus einer Meßpipette in den Reaktionskolben zufließen gelassen.

¹ Wiener Akad. Ber. IIb, 134, 333 (1925); Monatshefte für Chemie, 46, 333 (1925).

² Bull. Bur. Stand., 9, 332, 367, 409, 474, Wash. 1913.

³ Ber., 44, 2881 (1911).

⁴ Vgl. Küster, Zeitschr. für anorg. Chemie, 13, 134 (1897).

Die Versuche wurden nun derart ausgeführt, daß in die mit Lakton beschickten Kolben Alkohol, beziehungsweise Wasser und alkoholische Natronlauge bis etwas unterhalb der Marke gegossen wurde. Nach 3 bis 4 Minuten wurde, nachdem angenommen werden konnte, daß das Reaktionsgemisch 25° erreicht hatte, genau bis zur Marke, ohne das Kölbchen herauszunehmen, angefüllt und durchgemischt. Zur Zeit t wurde dem Reaktionskolben mit einer geeichten 5-cm^3 -Pipette eine Probe entnommen und rasch titriert. Die Zeit t (in Stunden) wurde hierbei von dem Moment an gerechnet, da die Hälfte der Lauge bis zu dem, da die Hälfte der alkoholischen Salzsäure, mit der mit Rücksicht auf die Unlöslichkeit des Laktons in stark verdünntem Alkohol titriert wurde, zugeflossen war. Auch wurde während des Titrierens vermieden, das Kölbchen mit Wasser nachzuspülen. Die Stärke der verwendeten Salzsäure war für die Versuche: 1, 2, 0.01122 norm. 3, 4, 5, 7, 10, 11, 0.01374 norm. 3, 6 9, 12, 0.01412 norm.

In den nachstehenden Tabellen bedeuten a die Anfangskonzentration des Laktons, b die Summe der Anfangskonzentrationen von Natriumhydroxyd und Natriumäthylat in Molen pro Liter, A und B die Anzahl Kubikzentimeter obiger Salzsäure, die äquivalent waren der in 5 cm^3 des Reaktionsgemisches ursprünglich enthaltenen Lakton-, beziehungsweise Alkalimenge. Unter x , beziehungsweise X sind die Konzentrationen des nach t Stunden vorhandenen Natriumsalzes der Oxystearinsäure in Molen pro Liter, beziehungsweise Kubikzentimetern äquivalenter Salzsäure für 5 cm^3 Mischung angegeben. Ferner ist w_0 die Anfangskonzentration des Wassers in Molen pro Liter, wie sie sich bloß aus dem Wassergehalte des verwendeten Alkohols und der etwa zugesetzten Wassermenge ergab, also ohne Rücksicht auf die Veränderung der Wasserkonzentration durch das Auflösen von Natrium. Es wurde somit so gerechnet, als ob alles Natron als Natriumäthylat vorhanden gewesen wäre. Der dadurch bedingte Fehler bei der Wasserkonzentration ist indessen bei den Versuchen mit wasserreicherem Alkohol gänzlich zu vernachlässigen und selbst bei denen in wasserarmem noch relativ gering, da ja auch in letzterem Falle die Wasserkonzentration — in Molen — selbst zu Versuchsbeginn um die Hälfte größer war als die Natronmenge, von der doch hier weitaus der größte Teil als Äthylat und nur wenig als Hydroxyd vorhanden sein mußte.

Bei den Versuchen mit wasserreicherem Alkohol wurde nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

gerechnet.

Die Mittelwerte der Konstanten und der mittleren Wasserkonzentrationen $w_m = w_0 - \frac{x}{2}$ wurden unter Berücksichtigung des Gewichtes p jeder Einzelbestimmung berechnet. Unter der Voraussetzung, daß die Fehler bei der Zeitbestimmung vernachlässigt werden können und die Titrationsfehler im ganzen Verlaufe der gleichen Versuchsreihe gleich bleiben, ist dieses Gewicht für bimolekulare Reaktionen $p_2 = t^2(a-x)^2(b-x)^2$, für die später zu besprechenden trimolekularen $p_3 = t^2(a-x)^2(b-x)^2(w-x)^2$.

a) Messungen in wasserarmem Alkohol.

Ähnlich wie dies von verschiedenen Autoren bei der Esterverseifung mit Natriumäthylat und Natriumhydroxyd beobachtet worden ist,¹ zeigen auch bei der Laktonverseifung, allerdings hier nur in sehr wasserarmem Alkohol, die nach der Gleichung für

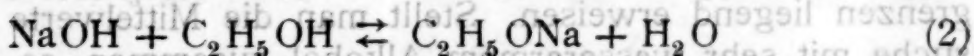
¹ Vgl. R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 36, 549 (1915).

monomolekulare Reaktionen berechneten Koeffizienten einen stark abfallenden Gang. Da ein solcher in wasserreicherem Alkohol — schon von 1·6 Molen Wasser pro Liter aufwärts — nicht mehr vorhanden war, konnte er nicht dadurch erklärt werden, daß die Reaktion in bezug auf das Lakton oder das Alkali (Hydroxyd oder Äthylat) höherer als erster Ordnung war oder daß sie sich wie bei der Verseifung des phtalestersäuren Natriums durch weingeistiges Natrium — die bei 1·6 Molen Wasser pro Liter für die bimolekulare Konstante einen sehr stark absteigenden Gang außer bei großem Alkali- oder Esterüberschuß aufweist¹ — nur zwischen den undissoziierten Molekeln abspielt. Es lag daher nahe, den Grund für das Auftreten des absteigenden Ganges in sehr wasserarmem Alkohol in der Nichtberücksichtigung der Abnahme der Konzentration des Wassers zu suchen, die im Verlaufe der Reaktion eintritt. Denn soweit die Verseifung des Laktons zu oxystearensäurem Natrium durch Natriumäthylat erfolgt, muß sich ja das Wasser direkt an der Reaktion beteiligen, soweit die Verseifung aber durch das Hydroxyd erfolgt, indirekt, da das Gleichgewicht zwischen letzterem und dem Äthylat sich immer wieder rasch einstellen muß.

Es ist daher auch hier ebenso wie bekanntlich bei der Ester- oder Laktonverseifung durch weingeistiges Natron bei Anwesenheit von so viel Wasser, daß die Änderung von dessen Konzentration vernachlässigt werden kann, eine kinetische Entscheidung darüber, welche der beiden Reaktionen überwiegt, nicht möglich. Denn bezeichnet man mit h_t die Gesamtkonzentration an Natriumhydroxyd (dissoziiert und undissoziiert) nach t Stunden, so haben wir im ersteren Falle

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x) h_t. \quad (1)$$

Da aber wegen der Reaktion



$$h_t \cdot K = (b - x - h_t) (w_0 - x), \quad (3)$$

so wird

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{K} \cdot (a - x) (b - x - h_t) (w_0 - x) \quad (4)$$

Reagieren dagegen Natriumäthylat und Wasser mit dem Lakton, so erhalten wir eine Geschwindigkeitsgleichung von der gleichen² Form wie (4) nämlich

¹ Ebenda, 566. Nimmt man übrigens ungefähr gleiche Dissoziationskonstanten für Natrium-Hydroxyd-, Äthylat und -Oxystearat an, so würde im Verlaufe der Reaktion die Na-Konzentration auch ungefähr unverändert, daher die OC_2H_5^- , beziehungsweise OH^- -Konzentration proportional der der ungespaltenen NaOH- oder NaOC_2H_5 -Molekeln bleiben und die Entscheidung, ob das ungespaltene Natron oder seine Anionen allein reagieren, wäre dann bei gleicher Anfangskonzentration des Natrons unmöglich.

² Schon Wegscheider (l. c.) hat für die ganz analoge Esterverseifung durch Alkalien gezeigt, daß die Form der Geschwindigkeitsgleichungen dadurch nicht geändert wird, daß nicht NaOH oder NaOC_2H_5 allein, sondern beide (und zwar mit verschiedenen Geschwindigkeitskoeffizienten) an der Reaktion beteiligt sind.

$$\frac{dx}{dt} = k'_3 (a - x)(b - x - h_1)(w_0 - x). \quad (5)$$

Die Versuchsreihen wurden nun nicht nach diesen Formeln berechnet, da das zur Ermittlung der h_1 nötige K ja nicht bekannt ist, sondern unter der Annahme, als würde alles Natron in Form von Natriumäthylat vorhanden sein und daher natürlich nur dieses und Wasser mit dem Laktan reagieren.

Es wurde also nach der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)(b - x)(w_0 - x) \quad (6)$$

gerechnet. Selbst für den offenbar gar nicht in Betracht kommenden Fall, daß die Laktanverseifung nur durch Natriumäthylat und Wasser und nicht auch durch Natriumhydroxyd — dissoziiert oder nicht — bewirkt würde, wären übrigens die richtigen Geschwindigkeitskoeffizienten die k'_3 [Gleichung (5)] und nicht die k_3 .

Für die Gleichung (6) findet man durch Integration zwischen den Grenzen 0 und t :

$$k_3 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(b-a)(w_0-a)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(a-b)(w_0-b)} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(a-w_0)(b-w_0)} \ln \frac{w_0}{w_0-x} \right] \quad (7)$$

In den gleichen Versuchsreihen zeigen nun die k_3 -Werte im allgemeinen keinen Gang, sondern nur starke Schwankungen, die sich indessen noch als innerhalb der möglichen Messungsfehlergrenzen liegend erweisen. Stellt man die Mittelwerte der drei Versuche mit sehr wasserarmem Alkohol zusammen, so erhält man

Tabellennummer	b	a	w_0	$k_3 \cdot 10^4$
1	0.02425	0.0207	0.036	90
2	0.02425	0.0212	0.036	95
3	0.02425	0.0202	0.036	46

Der Mittelwert der k_3 beträgt $77.2 \cdot 3 = 177$.

b) Messungen in wasserreicherem Alkohol.

1. Mit 1.63 Molen Wasser.

Im Gegensatz zu den in absolutem Alkohol ausgeführten Messungen zeigen hier die Koeffizienten für bimolekulare Reaktionen keinen Abfall, weil die Konzentration des ursprünglich im Alkohol vorhandenen Wassers so groß ist, daß sie im Verlaufe der Reaktion praktisch unverändert bleibt. Als Mittelwerte findet man:

Tabellennummer	<i>b</i>	<i>a</i>	$k_2 m \cdot 0.4343$
(5) 4	0.02425	0.02022	36
5	0.02425	0.02124	43
6	0.02261	0.01962	42

Die drei unter denselben Bedingungen ausgeführten Versuche ergeben im Mittel $40.2 \cdot 3 = 92$.

2. Mit 3.17 Molen Wasser.

Tabellennummer	<i>b</i>	<i>a</i>	$k_2 m \cdot 0.4343$
(6) 7	0.02425	0.02061	114
8	0.02261	0.02066	86
9	0.02261	0.01992	93

$k_2 m$ im Mittel ergibt $98.2 \cdot 3 = 225$. Die $k_2 m$ sind rund doppelt so hoch wie diejenigen mit 1.63 Molen Wasser.

3. Mit 4.80 Molen Wasser.

Tabellennummer	<i>b</i>	<i>a</i>	$k_2 m \cdot 0.4343$
10	0.02425	0.02127	152
11	0.02425	0.02144	136
12	0.02261	0.02009	126

$k_2 m$ im Mittel ergibt $138.2 \cdot 3 = 317$. Innerhalb der Versuchsreihen zeigt sich ein Ansteigen der k_2 -Werte. Sie sind rund dreimal so groß wie bei den Versuchen mit 1.63 Molen Wasser. Berücksichtigt man auch im wasserreicheren Alkohol die Beteiligung des Wassers an der Reaktion und nimmt daher letztere trimolekular an, so wird $k_2 = k_3 w_m$, daher

w_m	0.025	1.63	3.17	4.80
$0.4343 \frac{k_2}{w_m} = 0.4343 k_3$..	77	25	31	29

Die so erhaltenen Werte fallen zunächst stark ab, was vielleicht auf die mediumändernde Wirkung des anfänglichen Wasserzusatzes zurückzuführen ist, vielleicht auch auf eine teilweise Verseifung durch Natriumäthylat in wasserarmem Alkohol und bleiben zwischen $w = 1.6$ und 4.8 angenähert konstant.

Versuchsreihen.¹

a) Messungen in wasserarmem Alkohol.

Tabelle 1.

$a = 0.0207$; $b = 0.02425$; $w_0 = 0.036$; $A = 9.22$; $B = 10.80$.

<i>l</i>	$B - X$	$a - x$	$b - x$	$w_0 - x$	$k_3 \cdot 0.4343$
1.22	8.41	0.0153	0.0189	0.0306	133
4.45	6.52	0.0111	0.0146	0.0264	102

¹ Ausgeführt von Alfred Blumenstock.

(Zu Tabelle 1.)

t	$B - X$	$a - x$	$b - x$	$w_0 - x$	$k_3 \cdot 0.4343$
6.61	6.30	0.0106	0.0142	0.0259	88
23.83	3.70	0.0048	0.0083	0.0201	73

Mittelwert: 90

arithm. Mittel: 99

Tabelle 2.

 $a = 0.02120$; $b = 0.02425$; $w_0 = 0.036$; $A = 9.44$; $B = 10.80$.

t	$B - X$	$a - x$	$b - x$	$w_0 - x$	$0.4343 \cdot k_3$
5.2	6.30	0.0111	0.01415	0.0259	100
29.0	3.26	0.0043	0.0073	0.0191	82
71.2	1.71	0.00078	0.0038	0.0156	160

Mittelwert: 95

arithm. Mittel: 114

Tabelle 3.

 $a = 0.02016$; $b = 0.02425$; $w_0 = 0.036$; $A = 7.34$; $B = 8.83$.

t	$B - X$	$a - x$	$b - x$	$w_0 - x$	$0.4343 \cdot k_3$
0.67	7.50	0.0165	0.0206	0.0323	181
5.68	6.90	0.0149	0.0189	0.0307	26
23.05	3.41	0.0053	0.0094	0.0211	71
72.13	2.19	0.0019	0.0060	0.0178	67

Mittelwert: 46

arithm. Mittel: 86

b) Messungen in wasserreicherem Alkohol.

1. $w_0 = 1.63$.

Tabelle 4.

 $a = 0.02022$; $b = 0.02425$;
 $A = 7.36$; $B = 8.83$; $w_m = 1.623$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.13	7.15	40
0.36	5.85	32
0.60	3.12	82
1.77	2.90	32
5.20	1.55	58

Mittelwert: 36

arithm. Mittel: 49

Tabelle 5.

 $a = 0.02124$; $b = 0.02425$;
 $A = 7.73$; $B = 8.83$; $w_m = 1.626$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.14	7.00	39
0.27	5.79	42
0.63	4.00	44
1.03	2.96	47
2.77	1.91	46

Mittelwert: 43

arithm. Mittel: 44

2. $w_0 = 3.182$.

Tabelle 6.

 $a = 0.01962$; $b = 0.02261$;
 $A = 6.95$; $B = 8.01$; $w_m = 1.627$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.17	6.40	34
0.47	4.30	44

Tabelle 7.

 $a = 0.02061$; $b = 0.02425$;
 $A = 7.50$; $B = 8.83$; $w_m = 3.174$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.17	5.84	116
0.27	4.45	116

(Zu Tabelle 6.)

(Zu Tabelle 7.)

t	$B - X$	$0.4343.k_2$
0.78	3.21	48
1.61	2.16	48
	Mittelwert:	42
	arithm. Mittel:	44

t	$B - X$	$0.4343.k_2$
0.70	2.62	105
1.03	2.09	106
	Mittelwert:	114
	arithm. Mittel:	111

Tabelle 8.

Tabelle 9.

$a = 0.02006$; $b = 0.02261$;
 $A = 7.10$; $B = 8.01$; $w_m = 3.172$.

$a = 0.01992$; $b = 0.02261$;
 $A = 7.06$; $B = 8.01$; $w_m = 3.174$.

t	$B - X$	$0.4343.k_2$
0.20	4.81	76
0.50	2.71	99
0.91	1.99	92
1.68	1.39	96
4.02	1.00	97
	Mittelwert:	86
	arithm. Mittel:	92

t	$B - X$	$0.4343.k_2$
0.23	4.00	102
0.35	3.56	85
0.64	2.48	90
1.28	1.62	95
	Mittelwert:	93
	arithm. Mittel:	93

3. $w_0 = 4.813$.

Tabelle 10.

Tabelle 11.

$a = 0.02127$; $b = 0.02425$;
 $A = 7.75$; $B = 8.83$; $w_m = 4.803$.

$a = 0.02144$; $b = 0.02425$;
 $A = 7.80$; $B = 8.83$; $w_m = 4.803$.

t	$B - X$	$0.4343.k_2$
0.28	3.22	145
0.38	2.57	159
0.63	1.90	164
1.55	1.18	220
	Mittelwert:	152
	arithm. Mittel:	172

t	$B - X$	$0.4343.k_2$
0.13	5.00	128
0.30	3.15	141
0.69	1.70	181
	Mittelwert:	136
	arithm. Mittel:	150

Tabelle 12.

$a = 0.02009$; $b = 0.02261$; $A = 7.10$; $B = 8.01$; $w_m = 4.803$.

t	$B - X$	$0.4343.k_2$
0.25	3.94	100
0.42	2.33	156
0.58	1.88	162
0.91	1.37	184
1.50	1.09	193
2.05	1.00	192
	Mittelwert:	126
	arithm. Mittel:	164

Zusammenfassung.

Nur in wasserreicherem Äthylalkohol behalten die nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen für die Spaltungsgeschwindigkeit des Stearolaktone ($\frac{1}{40}$ Mol pro Liter) mit der äquivalenten Menge Natronlauge, beziehungsweise Natriumalkoholat berechneten Koeffizienten wenigstens angenähert ihren Wert bei, während sie in Alkohol, dessen Wassergehalt schon zu Versuchsbeginn nur etwa 0.036 Mole im Liter beträgt, sehr stark sinken. Im letzteren Falle stimmen die unter Berücksichtigung der Beteiligung des Wassers an der Reaktion berechneten trimolekularen Koeffizienten wenigstens angenähert untereinander überein. Wenn der mittlere Wassergehalt des Alkohols von $\frac{1}{40}$ auf 1.6 Mole pro Liter steigt, so fallen diese trimolekularen Koeffizienten auf ein Drittel ab. Dies kann auf den mediumändernden Einfluß des Wassers zurückzuführen sein oder auch auf Verschiebung des Verhältnisses zwischen den NaOH- und den NaOC_2H_5 -Konzentrationen und der durch sie hervorgerufenen Verseifung. Bei Erhöhung des Wassergehaltes von 1.6 auf 4.8 Mole behalten die trimolekularen Koeffizienten innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit ihren Wert bei.

Über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen durch Luft

Von

Anton Kailan und Ludwig Olbrich

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung vom 14. Juli 1927)

Von den Untersuchungen über die Oxydation von Paraffinen durch Luft oder reinen Sauerstoff sind die von Grün und seinen Mitarbeitern¹ und von Kelber² hervorzuheben.³ Grün verwendete für die planmäßige Untersuchung Pentatriacontan, durch das er bei 160° 6 Stunden lang einen gleichmäßigen Luftstrom von 1200 l in der Stunde schickte. Kelber arbeitete bei 150° mit Sauerstoff und erreichte in dem oxydierten Gemisch einen Gehalt von 40 bis 50% petrolätherlöslichen Fettsäuren, 3 bis 10% unverseifbaren Substanzen, neben wasserlöslichen und flüchtigen Säuren und anderen Verbindungen.

Ebenso wie Grün untersuchte auch Kelber die Oxydation auch in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

Bei den nachstehend mitgeteilten zu Vergleichszwecken ausgeführten Versuchen⁴ wurde nur eine Durchleitungsgeschwindigkeit von 6 l Luft pro Stunde, beziehungsweise bei einem Versuch mit Naphthalin von 60 l pro Stunde angewandt, während allerdings die Versuchstemperatur bis zu 184° betrug, also erheblich höher war als bei den Versuchen der genannten Autoren. Trotzdem wurden, wohl infolge der so viel geringeren Durchleitungsgeschwindigkeit, beziehungsweise der Verwendung von Luft statt Sauerstoff nicht so starke Oxydationswirkungen erzielt.

I. Oxydation von Paraffin.

Durch 100 g rein weißes, krystallinisches Paraffin (Schmelzpunkt 56°, $d_{40}^{99.4} = 0.7581$, $C = 85.27\%$, $H = 14.67\%$),

¹ Ber. 53, 987, 1920; vgl. auch Zeitschrift für angewandte Chemie, 36, 125 (1923).

² Ber. 53, 66, 1567, 1920; daselbst Angaben über die ältere Literatur.

³ Vgl. auch Francis Francis und Mitarbeiter, Chem. Zentralblatt 1923, III, 849; 1924, I, 2240; 1926, II, 3035;

Journ. Chem. Soc., Bd. 1926, 2377.

⁴ Sie wurden von Ludwig Olbrich im Jahre 1923 ausgeführt.

das sich in einem in siedendes Anilin tauchenden Rohre befand, wurden stündlich 6 l durch Schwefelsäure, Kalilauge und Natronkalk gereinigte, vorgewärmte Luft gedrückt.

Nach einiger Zeit der Lufteinwirkung bei 183 bis 184° wurde das Paraffin im Oxydationsgefäße gelb und es begann ein Destillat in die Vorlagen überzugehen, das, wie schon frühere Arbeiten darlegen, aus einer gelben leichteren und einer farblosen, schwereren Schicht bestand. Das Paraffin wurde mit zunehmender Oxydationsdauer immer dunkler gefärbt. Die Trennung der verseifbaren von den unverseifbaren Bestandteilen erfolgte so, daß zuerst mit viel überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift, die erhaltene Lösung mit Petroläther und Wasser ausgeschüttelt und die Schichten getrennt wurden. Die wäßrig-alkoholische Schicht wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und die so abgeschiedenen Fettsäuren gut gewaschen und getrocknet. Die Petrolätherschicht wurde abgedampft und der Rückstand gewogen, woraus der Prozentgehalt an unverseifbaren Bestandteilen errechnet wurde. Nach 25 Stunden (Versuch Nr. 1) betrug das Gesamtgewicht des flüssigen Destillats 1.26 g. Die farblose und die gelbe Schicht, deren Volumina etwa im Verhältnis von 3:1 standen, wurden, soweit es möglich war, voneinander durch Abhebern getrennt. Die Säurezahlen waren für die erstere Schicht etwas höher als für die letztere, bei den Esterzahlen war das Verhältnis umgekehrt. Außerdem wurden noch von einem im Kühlerrohre erstarrten Produkte die Säure- (SZ) und Verseifungszahlen (VZ) bestimmt und sowohl vom verseifbaren als auch vom unverseifbaren Bestandteil des Rückstandes die Azetylsäure- (ASZ), Azetylverseifungs- (AVZ) und Azetylzahl (AZ).

Übersichtstabelle zu den Versuchen mit Paraffin.

(Versuchstemperatur 183 bis 184°.)

Rückstand.							
Nummer	Versuchsdauer (Stunden)	Gesamtprodukt					
		SV	VZ	EZ	O ₂ %		
1	25	2·65	11·15	8·5	1·48		
2	50	6·48	19·87	13·39	—		
3	50	6·18	25·82	19·64	3·5		
4	100	10·82	28·29	17·47	4·25		
Verseifbarer Bestandteil							
Nummer	Gewichts- prozent	SZ	VZ	EZ	ASZ	AVZ	AZ
1	1·46	181	765	584	22·9	237·7	214·8
2	4·44	146	447·6	301·6	19	192	173
3	4·84	128	533	405	23	181	158
4	8·04	134·6	351·9	217·3	23	146	123
Unverseifbarer Bestandteil.							
Nummer		ASZ	AVZ	AZ			
1		1·7	19·3	17·6			
2		2·8	20·8	18			
3		0·6	16	15·4			
4		3·5	22·5	19			

Nummer	Versuchs- dauer (Stunden)	Destillat.								
		gelbes			farbloses			erstarrtes		
		SZ	VZ	EZ	SZ	VZ	EZ	SZ	VZ	EZ
1	25	52	95	43	76·3	76·5	0·2	37	54	17
2	50	74	113	39	76	76	—	45	83	38
3	50	74	111	37	78	80	2	50	80·6	30·6
4	100	98	111	13	75	—	—	—	—	—

Bei den Versuchen Nr. 1 und 2 wurde Phenolphthalein als Indikator verwendet, womit aber wegen der dunklen Färbung der Lösung nur sehr unsichere Werte erhalten wurden. Daher wurde bei Nr. 3 und 4 Alkaliblau 6 B verwendet.

Die Menge des entstandenen Kohlendioxyds nimmt nahezu proportional der Einwirkungsdauer zu, denn es wurden nach 50 Stunden (Versuch 2) 0·1973 g gefunden gegenüber 0·1035 g nach 25 Stunden (Versuch 1). Zwischen den Viskositäten des oxydierten und des ursprünglichen Paraffins ergab sich bei 99·4° kein die Grenzen der Meßgenauigkeit überschreitender Unterschied.

In 100 Stunden werden durch 600 l Luft etwa 8% des Rückstandes in verseifbare Bestandteile verwandelt. Am raschesten nehmen Säurezahlen, Verseifungszahlen und Sauerstoffgehalt in den zweiten 25 Stunden¹ der Durchleitung zu. Im Verlaufe der Oxydation wächst im Rückstand der Prozentgehalt an hochmolekularen Säuren und Estern zu ungunsten von solchen niedrigeren Molekulargewichtes, da sich letztere relativ rascher verflüchtigen als sie nachgeliefert werden.

Bei dem Versuch Nr. 3 wurden nach bestimmten Zeiten Proben aus dem im Oxydationsrohr befindlichen Paraffin entnommen und davon Elementaranalysen ausgeführt.

Durchleitungsdauer in Stunden	Luftmenge	Sauerstoffgehalt in Prozenten	Zuwachs an O-Prozent
0	0	0·06	—
7	25	0·41	0·35
14	50	0·96	0·55
21	82	1·19	0·23
28	136	1·79	0·60
35	180	2·36	0·57
42	230	3·45	0·09
50	300	3·50	0·05

¹ Daß die Oxydationsgeschwindigkeit während der ersten 25 Stunden kleiner ist als während der folgenden, stimmt mit der Beobachtung Kelbers [Ber. 53, 1573 (1920)] überein, wonach es beim Erhitzen von nicht vorgewärmtem — nicht aber bei dem von vorgewärmtem — Paraffin im Sauerstoffstrom bei 150 bis 160° eine gewisse Zeit dauert, bis die Reaktion unter positiver Wärmetönung einsetzt. Nach Kelber deutet dies darauf hin, daß die Sauerstoffwirkung sekundärer Natur ist und erst nach Spaltung der Kohlenwasserstoffe einsetzt.

Die Dichte des bei Versuch Nr. 2 (100 g Paraffin mit 300 l Luft in 50 Stunden) erhaltenen Rückstandes betrug $d \frac{99.4^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.7765$ gegenüber $d \frac{99.4^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.7581$ bei Versuchsbeginn. Die Dichte der hier erhaltenen gelben Destillatschicht betrug $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.853$, die der farblosen $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.992$. Die letztere war eine wäßrige Lösung von niederen Fettsäuren, Alkoholen und Aldehyden. Jedenfalls konnte hier die Anwesenheit von reduzierenden Substanzen nachgewiesen werden.

II. Oxydation von Naphthalin.

Zu Vergleichszwecken wurden in der gleichen Apparatur noch Versuche mit Naphthalin und Toluol angestellt. Das käufliche Naphthalin wurde zur Reinigung sublimiert. Es hatte die Verseifungszahl 0.

Die Oxydationen wurden in der gleichen Versuchsanordnung wie beim Paraffin mit 100 g Naphthalin ebenfalls bei 183 bis 184° ausgeführt. Bei einem Versuche, bei dem 300 l Luft in 50 Stunden durch das Naphthalin durchgeschickt wurden, ergab sich für den grau gefärbten Rückstand die Säurezahl 0.29 und die Verseifungszahl 0.54. Die sehr geringen Mengen an Sublimat, die sich im Kühler vorfanden, verbrauchten auch beim Kochen kein Alkali. Während der Oxydation wurden 0.376 g CO₂ gebildet.

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, ist das Naphthalin unter den Versuchsbedingungen widerstandsfähiger gegen den Luftsauerstoff als Paraffin. Auffallend ist nur die Menge der gebildeten Kohlensäure, da sie fast doppelt so groß ist als beim Paraffin unter den gleichen Versuchsbedingungen, während die Verseifungszahl rund 50mal kleiner ist. Im Rückstand wurde Phthalsäure qualitativ durch die Fluoreszänreaktion nachgewiesen.

Die zweite Oxydation wurde ebenso lange mit derselben Luftmenge ausgeführt, nur wurde mit dem Naphthalin 1 g Quecksilber verrieben. Der Rückstand wies die Säurezahl 0.26, Verseifungszahl 0.9, Acetylsäurezahl 0.11 und Acetylverseifungszahl 0.9 auf. Das entstandene Kohlendioxyd wog 0.3203 g. Die Säurezahl ist annähernd dieselbe wie beim ersten Versuch, die Verseifungszahl dagegen höher, was darauf hindeutet, daß Quecksilber auch hier, allerdings nur in sehr beschränktem Maße als Sauerstoffüberträger wirkt.

Bei dem dritten Versuche wurden in 5 Stunden 300 l Luft durchgedrückt. Der Rückstand hatte die Säurezahl 0 und die Verseifungszahl 0.25. Es ist somit die gleiche Luftmenge bei langsamer Durchleitung wirksamer als bei rascher. Immerhin gelingt es, wie aus der Verseifungszahl ersichtlich ist, durch Verzehnfachung der

durchgeleiteten Luftmenge die stündliche Oxydationswirkung unter den Versuchsbedingungen auf mehr als den sechsfachen Betrag zu erhöhen.

Bei dem vierten Versuche wurden in 100 Stunden 600 l Luft durchgeleitet und nach 100, 300, 500 und 600 l durchgeleiteter Luft die Säure- und Verseifungszahlen von den Oxydationsprodukten ermittelt; sie sind nachstehend angegeben:

Durchgeleitete Luftmenge in Litern	SZ	EZ	VZ
100	—	0·33	0·33
300	—	0·22	0·22
500	0·21	0·53	0·74
600	0·08	0·6	0·68

Das Endpunkt enthielt 0·1% »freien« von der Zersetzung herrührenden Kohlenstoff. Hier ist die Einwirkungsgeschwindigkeit im Gegensatze zu den Versuchen mit Paraffin zu Versuchsbeginn am größten.

III. Oxydation von Toluol.

1. Versuch.

Durch destilliertes Toluol, dessen Verseifungszahl 0 war, wurden bei 99·4° stündlich 6 l Luft durchgeleitet. Es waren nach

25 Stunden	SZ = 0	VZ = 0·26,
50 Stunden	SV = 0·34	VZ = 0·65.

Trotz der um 83 bis 84° niedrigeren Einwirkungstemperatur ist die Oxydationsgeschwindigkeit größer als beim Naphthalin. Auch ist im Gegensatze zu den Erfahrungen bei dem letzteren, aber übereinstimmend mit dem Verhalten des Paraffins, während der zweiten 25 Stunden eine größere Oxydationsgeschwindigkeit zu beobachten als während der ersten 25 Stunden.

2. Versuch.

100 g Toluol mit 1 g Braunstein wurden 50 Stunden mit 300 l Luft oxydiert.

SZ = 0	VZ = 0·128
--------	------------

Um die etwa als Mangansalz vorliegende Säure zu bestimmen, wurde der gesamte Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, dann Äther zugegeben, ausgeschüttelt und der Äther verdampft. Es hinterblieben 1·3214 g Rückstand, der die Säurezahl 0·58 und die gleiche Verseifungszahl hatte. Eine Vergrößerung der Oxydationsgeschwindigkeit findet somit durch den Braunsteinzusatz nicht statt.

Bei dem vierten Versuche wurden in 100 Stunden 600 l Luft durchgeleitet, nach dem 100. und 200. Stundenversuche die Säure- und Versäuerungszahlen von den Oxydationsprodukten sind nachstehend angegeben:

Durchgeleitete Luftmenge in l/h	Versäuerungszahl	Säurezahl
100	0.33	0.33
200	0.33	0.33

Das Endprodukt enthält 0.1% freien von der Zersetzung freigesetzten Kohlenstoff, die Zersetzungsgeschwindigkeit im Gegensatz zu den Versuchen mit Naphthalin im Versuchsaufbau ist bei Naphthalin sehr geringfügig.

Die Oxydation wurde nach der Versuchsanordnung durchgeführt, die bei der Oxydation von Naphthalin beschrieben wurde. Durch die beschriebene Versuchsanordnung wurde die Oxydation von Naphthalin in 100 Stunden durchgeführt, die bei der Oxydation von Naphthalin beschrieben wurde. Die Oxydation von Naphthalin wurde in 100 Stunden durchgeführt, die bei der Oxydation von Naphthalin beschrieben wurde.

Die Oxydation wurde nach der Versuchsanordnung durchgeführt, die bei der Oxydation von Naphthalin beschrieben wurde. Durch die beschriebene Versuchsanordnung wurde die Oxydation von Naphthalin in 100 Stunden durchgeführt, die bei der Oxydation von Naphthalin beschrieben wurde. Die Oxydation von Naphthalin wurde in 100 Stunden durchgeführt, die bei der Oxydation von Naphthalin beschrieben wurde.

Über *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol

Von

Otto Dischendorfer

Aus dem Institute für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1927)

Das *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol (I.) wurde von Zenoni¹ durch Kondensation von einem Mol *o*-Nitrobenzaldehyd und zwei Molen β -Naphthol mit Schwefelsäure und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt. Das Rohprodukt wird, wie nunmehr gefunden wurde, vorteilhaft aus Eisessig mit einem Zusatz von etwas Natriumacetat umkrystallisiert, um einen teilweisen Ringschluß durch die meist vorhandene eingeschlossene Mineralsäure zu verhindern. Zur Charakterisierung des Körpers wurden nach bekannten Methoden das Diacetat, das Dibenzolat und der Dimethyläther dargestellt.

Oxydiert man den Körper bei Zimmertemperatur in alkoholischer Lösung mit Natronlauge und Bromwasser, so fällt der tief orangefarbige Dehydrokörper (II.) vom Schmelzpunkte 206° aus; er liefert ein schwach hellgelbes, normales² Oxim. Beim Kochen des Dehydrokörpers mit konzentrierter Salpetersäure erhält man ein Dinitroderivat, bei dem die Stellung der hinzugekommenen Nitrogruppen noch unsicher ist.

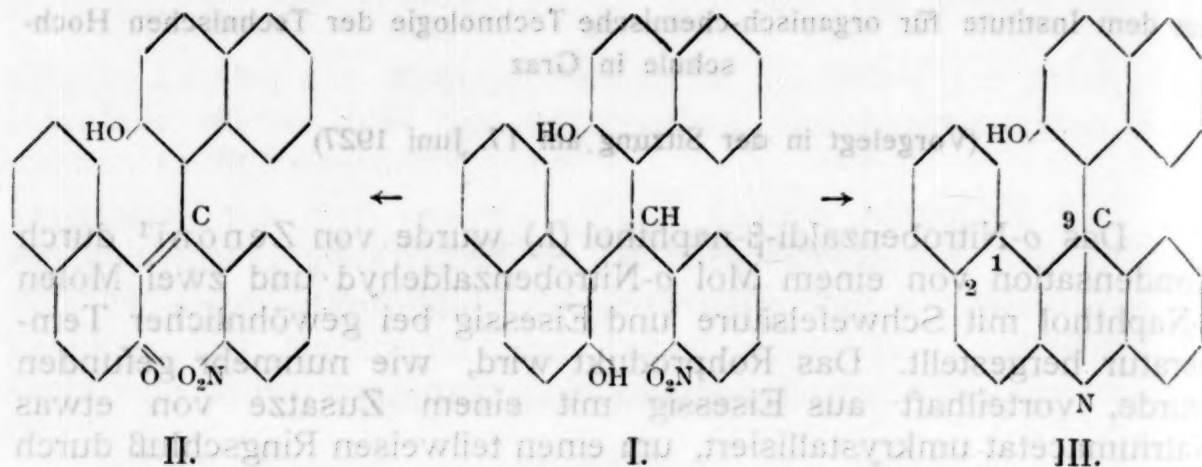
Die Reduktion des *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthols führte nicht zum erwarteten *o*-Aminobenzaldi- β -naphthol, sondern sofort durch Wasserabspaltung zwischen einer Hydroxyl- und der entstandenen Aminogruppe zu einem Hydroacridinderivat, das sich während seiner Reinigung durch Destillation in ein Acridin, das 9-(2-Oxy-naphthyl[1])-1.2-benzacridin (III.) verwandelt. Die Hydroxylgruppe des letzteren ließ sich durch Bildung eines Acetates einwandfrei feststellen.

Das schon von Zenoni dargestellte *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyran (IV.) wird aus dem 2-Nitrobenzaldi- β -naphthol in Eisessiglösung durch Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme erhalten. Die besten Ausbeuten liefert aber die direkte Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd und β -Naphthol mit Schwefelsäure und Eisessig in der Wärme.

¹ Gazz. chim. 23, II, 217.

² Vgl. O. Dischendorfer, Ber. 59 (1926), 774.

Charakteristisch für das *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyran, wie für *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol ist die Lichtempfindlichkeit, die beide Körper offenkundig der in *o*-Stellung zur Methingruppe stehenden Nitrogruppe verdanken.¹ Dieselbe äußert sich sowohl bei den festen Substanzen als auch bei ihren Lösungen. Es scheint, als ob hierbei eine teilweise Übertragung des Nitrosauerstoffes auf das *ms*-Kohlenstoffatom stattfände. Eine Untersuchung dieser Lichtreaktionen ist im Gange.



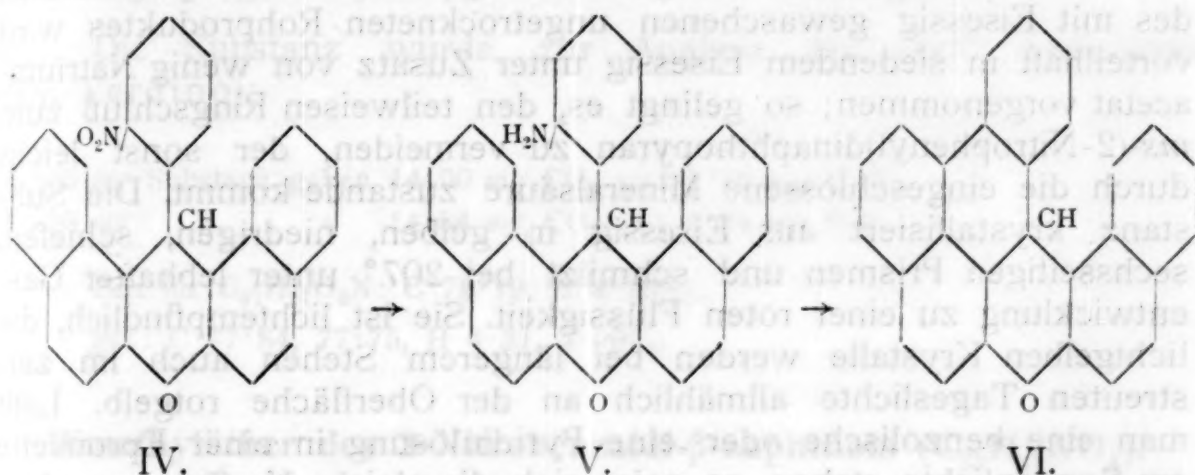
Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Pyran bei Wasserbadtemperatur langsam zum sauren Sulfat des *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyranols oxydiert, einem dunkelroten Pulver, das bei seiner Zerlegung mit Wasser das freie Pyranol liefert. Leichter erhält man das letztere, wenn man das Eisenchloriddoppelsalz des *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyryliumchlorids mit Wasser zerlegt. Diese Eisenverbindung läßt sich nach dem Vorgang von A. Werner² darstellen, indem man die Eisessiglösung des Pyrans chloriert und mit festem Eisenchlorid versetzt. Sie fällt dann in schönen, tiefroten Krystallen aus. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die mit Salzsäure angesäuerte Pyranollösung läßt sich leicht das rote *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyryliumchloridhydrochlorid gewinnen. Letzteres liefert mit Mercurichlorid ein Doppelsalz des Pyryliumchlorids. Das Pyranol wird durch Behandlung seiner Eisessiglösung mit Bromwasserstoffsäure und Brom in ein Perbromid übergeführt, durch Versetzen seiner Acetonlösung mit Perchlorsäurelösung in ein schwer lösliches, sehr explosives Perchlorat. Die blaßgelben Äthyl- und Methyläther des Pyranols konnten durch Kochen des Eisenchloriddoppelsalzes, des sauren Sulfats des Pyranols oder des Pyryliumchloridhydrochlorids mit Alkohol erhalten werden. Durch Kochen des Pyrans mit konzentrierter Salpetersäure

¹ Sachs und Hilpert, B. 37 (1904), 3425; H. Meyer, Ann. 351 (1907), 274. Der Dehydrokörper und das Pyranol sind lichtbeständig.

² B. 34 (1901), 3304.

erhält man durch gleichzeitige Oxydation und Nitrierung ein hellgelbes Dinitroderivat des *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyranols, bei dem die Stellung der Nitrogruppen noch fraglich ist.

Durch Reduktion des Nitropyrans gelangt man zum *ms*-(2-Aminophenyl)dinaphthopyran (V.). Es war meine Absicht, durch Diazotierung dieser Verbindung und Behandeln des Diazoniumsulfates mit Kupferpulver nach Pschorr zu einem neuen Ringgebilde (VI.) zu kommen. Die geringen Ausbeuten an reinem Amin und die leichte Oxydierbarkeit des am *ms*-Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatoms haben dieses Vorhaben vereitelt.



Interessant ist ein Vergleich der Farben der hergestellten Körper. Blaßgelb gefärbt sind das *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol sowie seine Ester und Äther, ferner das Pyranol und seine Äther, stärker gelb ist das Pyran, leuchtend orangegelb ist der Dehydrokörper, intensiv rot sind die Halogen-, Säure- und Salzanlagerungsprodukte der Pyryliumhalogenide sowie das saure Sulfat und das Perchlorat des Pyranols. Das *ms*-(2-Aminophenyl)dinaphthopyran ist dagegen rein weiß. Theoretische Schlüsse bezüglich der Konstitution und bezüglich des Einflusses der substituierenden Gruppen auf Farbe und Beständigkeit der entstehenden Körper sollen erst dann gezogen werden, wenn Erfahrungen mit einer Reihe von substituierten Benzaldehyden vorliegen, über die Untersuchungen von meiner Seite in vollem Gange sind.

Experimenteller Teil.

2-Nitrobenzaldi- β -naphthol ($C_{27}H_{19}O_4N$).

Bezüglich der Darstellung dieser Verbindung habe ich den von Zenoni¹ gemachten Angaben nur wenig hinzuzufügen. Für

¹ Gazz. chim. 23, II, 217.

die Erlangung entsprechender Ausbeuten ist die verwendete Menge an konzentrierter Schwefelsäure wesentlich. So erhielt ich unter anderem aus 4.5 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 8.4 g β -Naphthol bei 24 stündigem Stehen in 100 cm³ Eisessig bei Zusatz von 3 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 46% der Theorie, bei Zusatz von 11 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 85% der Theorie an fast reinem, einmal aus Eisessig umkrystallisiertem 2-Nitrobenzaldi- β -naphthol. Bei der Reaktion ist jede Erwärmung zu vermeiden. Man mischt daher zweckmäßig vorher die konzentrierte Schwefelsäure mit einem Teile des Eisessigs und setzt hierauf dieses Gemisch nach dem Abkühlen der übrigen Lösung zu. Das Umkrystallisieren des mit Eisessig gewaschenen ungetrockneten Rohproduktes wird vorteilhaft in siedendem Eisessig unter Zusatz von wenig Natriumacetat vorgenommen; so gelingt es, den teilweisen Ringschluß zum *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyran zu vermeiden, der sonst leicht durch die eingeschlossene Mineralsäure zustande kommt. Die Substanz krystallisiert aus Eisessig in gelben, niedrigen, schiefen, sechsseitigen Prismen und schmilzt bei 207° unter lebhafter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit. Sie ist lichtempfindlich, die lichtgelben Krystalle werden bei längerem Stehen auch im zerstreuten Tageslichte allmählich an der Oberfläche rotgelb. Läßt man eine benzolische oder eine Pyridinlösung in einer Eprouvette am Sonnenlichte stehen, so zeigt sich die gleiche Verfärbung schon nach ungefähr einer halben Stunde.¹

Diacetat des 2-Nitrobenzaldi- β -naphthols (C₃₁H₂₃O₆N).

1 g *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol und 2 g wasserfreies Natriumacetat werden in 20 cm³ Essigsäureanhydrid eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Alkohol zur klaren gelben Lösung und Abdestillieren des gebildeten Essigsäureäthylesters wird mit Wasser heiß bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten fallen rosettenförmig angeordnete Nadelchen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 196 bis 197° schmelzen. Auch aus heißem Alkohol oder auf Wasserzusatz aus Aceton und Pyridin lassen sich schöne Krystalle gewinnen. In Ligroin ist die Substanz fast unlöslich. Wässrige Lauge löst nicht, alkoholische beim Erhitzen unter Gelbfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure löst langsam mit roter Farbe.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet (Dr. Springer):

5.345 mg Substanz gaben 14.35 mg CO₂ und 2.16 mg H₂O;

4.665 mg » » 12.53 mg CO₂ » 2.04 mg H₂O.

Ber. für C₃₁H₂₃O₆N: C 73.64, H 4.58%;

gef.: C 73.22, 73.25, H 4.53, 4.89%.

¹ Belichtungsversuche dieses Körpers und des *ms*-(*o*-Nitrophenyl)dinaphthopyrans mit ultraviolettem Lichte sind im Gange.

Dibenzoat des 2-Nitrobenzaldi- β -naphthols ($C_{41}H_{27}O_6N$).

1 g *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol wurde in einer Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 500 cm^3 Wasser lauwarm gelöst und mit 15 g Benzoylchlorid geschüttelt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und wässrigem Aceton erhält man farblose flache Stäbchen mit schrägen Enden, die bei 213 bis 214° schmelzen. Aus wässrigem Aceton und Pyridin fällt die Substanz in sechseckigen Blättchen. Sie löst sich sehr leicht in kaltem Benzol sowie in heißem Alkohol und Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst langsam gelbrot, Salpetersäure in der Hitze gelb.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet (Dr. Verdino):

4.905 mg Substanz gaben 14.00 mg CO_2 und 1.89 mg H_2O ;

5.030 mg " " 14.34 mg CO_2 " 1.84 mg H_2O .

Ber. für $C_{41}H_{27}O_6N$: C 78.19, H 4.330%;

gef. C 77.84, 77.75, H 4.31, 4.090%.

Dimethyläther des 2-Nitrobenzaldi- β -naphthols ($C_{29}H_{23}NO_4$).

1 g *o*-Nitrobenzaldi- β -naphthol wird mit 0.25 g Kaliumhydroxyd in 2.5 cm^3 Methylalkohol am Wasserbade gelöst. Nach Zusatz von 0.6 g Dimethylsulfat wird die rote Lösung eine Stunde am Wasserbade gekocht. Dann wird mit Wasser gefällt, abgesaugt, mehrmals mit verdünnter Lauge verrieben und gewaschen. Da ein Teil des Ausgangsmaterials unter Ringschluß in *ms*-(2-Nitrophenyl)dinaphthopyran überzugehen scheint, wird nunmehr aus heißem Eisessig unter Wasserzusatz fraktioniert, wobei der Methyläther in den leichtlöslichen Anteilen zu finden ist. Man erhält nach mehrmaligem Umkrystallisieren rosettenförmig angeordnete, schief abgeschnittene, kurze Stäbchen von schwach gelblicher Färbung, die bei raschem Erhitzen unter Gasentwicklung bei 191° schmelzen. Die Substanz löst sich sehr leicht in Aceton, Pyridin und Chloroform, nur in der Siedehitze in Benzol und Alkohol, sie ist fast unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich erst beim Erwärmen mit gelbroter Farbe. Kalilauge löst nicht, Salpetersäure erst beim Kochen.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet (Dr. Soltys):

3.822 mg Substanz gaben 10.86 mg CO_2 und 1.69 mg H_2O ;

3.379 mg " " 9.62 mg CO_2 " 1.53 mg H_2O .

Ber. für $C_{29}H_{23}NO_4$: C 77.47, H 5.160%;

gef.: C 77.49, 77.65, H 4.95, 5.070%.

Dehydro-2-nitrobenzaldi- β -naphthol ($C_{27}H_{17}NO_4$).

3.3 g o-Nitrobenzaldi- β -naphthol werden in 50 cm³ Alkohol gelöst. Die hellgelbe Lösung wird auf Zusatz von 50 cm³ zehnprozentiger wässriger Lauge intensiv rot. Fügt man nunmehr Bromwasser hinzu, so fällt eine rötlichgelbe, flockige Substanz aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus der zwanzigfachen Menge siedenden Eisessigs umkrystallisiert wird. Die intensiv orangefarbenen Prismen von rhombischem Umrisse schmelzen bei 206°.

Die Substanz ist in zehnprozentiger Lauge auch in der Siedehitze unlöslich, löst sich dagegen in alkoholischer Lauge mit Rötlichfärbung. In Schwefelsäure löst sie sich gelbrot, heiße, konzentrierte Salpetersäure löst goldgelb, beim Abkühlen kommen hellgelbe Nadeln heraus. Salzsäure greift sie nicht an. Die Substanz ist fast unlöslich in Ligroin und Äther, wenig löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig, noch besser in Aceton, sehr leicht schon in der Kälte in Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol, Chloroform und Pyridin.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz (Dr. Springer):

4.570 mg Substanz gaben 12.97 mg CO₂ und 1.77 mg H₂O;

5.264 mg » » 0.177 cm³ N (725 mm Hg, 25°).

Ber. für $C_{27}H_{17}NO_4$: C 77.30, H 4.09, N 3.34%;

gef.: C 77.40, H 4.33, N 3.67%.

Oxim des Dehydro-2-nitrobenzaldi- β -naphthols ($C_{27}H_{18}N_2O_4$).

0.5 g Dehydro-2-nitrobenzaldi- β -naphthol werden in 60 cm³ Alkohol am Wasserbad gelöst und mit einer Lösung von 0.2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.2 g Natriumbicarbonat in wenig Wasser versetzt. Nach einstündigem Kochen wird zur heißen hellgelben Lösung Wasser bis zur Trübung hinzugefügt. Aus verdünntem Aceton erhält man lichtgelbe Nadelchen, die bei 194° sintern und bei 197° nach Dunkelfärbung unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

Das Oxim ist fast unlöslich in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, es löst sich in der Siedehitze in Eisessig, Benzol und Chloroform, schon in der Kälte ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Pyridin. In Salzsäure wie in zehnprozentiger Lauge ist der Körper unlöslich, konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit intensiv gelber Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet:

5.072 mg Substanz gaben 13.95 mg CO₂ und 1.90 mg H₂O;

5.030 mg » » 13.84 mg CO₂ » 1.97 mg H₂O.

Ber. für $C_{27}H_{18}N_2O_4$: C 74.63, H 4.18%;

gef.: C 75.01, 75.04, H 4.18, 4.39%.

Dinitroderivat des Dehydro-2-nitrobenzaldi- β -naphthols
($C_{27}H_{15}N_3O_8$).

0.2 g Dehydro-2-nitrobenzaldi- β -naphthol werden in 10 cm^3 farbloser Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.41 in der Siedehitze gelöst und fünf Minuten gekocht. Schon nach einigen Sekunden fallen hellgelbe, seidenglänzende, flache Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig nach vorheriger Dunkelfärbung bei 295° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Substanz ist sehr schwer in den niedrig siedenden Lösungsmitteln löslich, schwer auch in siedendem Alkohol, etwas besser in Benzol; aus Eisessig und aus konzentrierten Nitrobenzollösungen kommen Nadeln heraus.

4.044 mg Substanz gaben 9.46 mg CO_2 und 1.10 mg H_2O ;

3.860 mg " " 0.268 cm^3 N (719 mm Hg, 21°).

Ber. für $C_{27}H_{15}N_3O_8$: C 63.64, H 2.97, N 8.25%;

gef.: C 63.80, H 3.04, N 7.63%.

Es sind also zwei Nitrogruppen neu eingetreten; ihre Stellung ist unbekannt.

9-(2-Oxynaphthyl[1])-1.2-benzacridin ($C_{27}H_{17}NO$).

2 g 2-Nitrobenzaldi- β -naphthol werden in einem Gemisch von 25 cm^3 Benzol und 60 cm^3 Eisessig mit 6 g Zinkstaub drei Stunden am Wasserbade gekocht. Die Flüssigkeit wird heiß vom Rückstande abgossen, letzterer noch zweimal heiß mit Eisessig ausgezogen und der Auszug zur ersten Lösung hinzugefügt. Das Benzol und ein großer Teil des Eisessigs werden abdestilliert. Nach dem Versetzen mit Wasser bis zur Trübung, Abkühlen und Filtrieren wird mit 130 cm^3 Alkohol ausgekocht, wobei nur wenig in Lösung geht. Der getrocknete Rückstand wird nunmehr bei einem Drucke von 12 bis 14 mm Quecksilber in einem Kohlendioxydstrome sublimiert, wobei man gelbrote, breite Nadeln erhält. Nach mehrmaligem Auflösen in heißem Pyridin und Fällen mit Wasser erhält man blaßgelbe, rhombische bis elliptische Blättchen, die bei 352° unter Dunkelfärbung, aber ohne Gasentwicklung schmelzen.

Die Substanz ist fast unlöslich in den niedrig siedenden Lösungsmitteln, sie löst sich nur sehr schwer in siedendem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Eisessig, gut in siedendem Nitrobenzol und kaltem Pyridin. Sie ist in zehnpromentiger, wässriger Lauge unlöslich, löst sich aber in alkoholischer mit rotgelber Farbe.

Von Schwefelsäure wird sie langsam mit gelber Farbe gelöst.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet:

4·840 mg Substanz gaben 15·52 mg CO₂ und 2·04 mg H₂O;
4·555 mg » » 14·60 mg CO₂ » 1·89 mg H₂O.

Ber. für C₂₇H₁₇NO: C 87·30, H 4·62%;

gef.: C 87·45, 87·41, H 4·71, 4·64%.

Acetat des 9-(2-Oxynaphthyl[1])-1.2-benzacridins (C₂₉H₁₉NO₂).

1 g 9-(2-Oxynaphthyl[1])-1.2-benzacridin wird in 10 cm³ Essigsäureanhydrid siedend gelöst und unter Zusatz von 1 g Natriumacetat eineinhalb Stunden am Drahtnetze erhitzt. Dann wird das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser zersetzt und die Substanz gefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton erhält man farblose, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, die bei 192° sintern und bei 194° schmelzen.

Das Acetat löst sich sehr leicht in Benzol, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, in letzterem mit violetter Fluoreszenz. Auf Wasserzusatz kann man es aus Aceton, Alkohol oder Pyridin in Krystallen erhalten. Es löst sich etwas in kalter, konzentrierter Salzsäure, gut in heißer. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe. In wässriger Natronlauge ist der Körper unlöslich, in alkoholischer löst er sich langsam.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Werte:

4·845 mg Substanz gaben 14·92 mg CO₂ und 2·09 mg H₂O;
4·274 mg » » 13·18 mg CO₂ » 1·75 mg H₂O.

Ber. für C₂₉H₁₉NO₂: C 84·23, H 4·64%;

gef.: C 83·99, 84·10, H 4·82, 4·58%.

***ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran (9-[2-Nitrophenyl]-1.2—7.8-dibenzxanthen), (C₂₇H₁₇O₃N).**

Diese von Zenoni¹ erstmals dargestellte und kurz beschriebene Verbindung kann in verschiedener Weise erhalten werden:

I. 0·2 g *o*-Nitrobenzaldi-β-naphthol werden in 10 cm³ Eisessig mit 1 cm³ konzentrierter Salzsäure durch drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser zur heißen Lösung bis zur Trübung fallen gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 267 bis 269° aus, die fast reines *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran darstellen.

II. 5 g *o*-Nitrobenzaldi-β-naphthol werden in 120 cm³ siedendem Eisessig gelöst und mit einem Gemisch von 5 cm³ konzentrierter

¹ Gazz. chim. 23, II, 217.

Schwefelsäure und 20 cm^3 Eisessig versetzt. Die erst klare rotgelbe Lösung wird tiefrot und trübt sich beim Abkühlen durch Ausscheidung von orangegelben breiten Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus der zwölffachen Menge Benzol bei 267 bis 269° schmelzen.

III. Am einfachsten und vorteilhaftesten ist die direkte Darstellungsmethode: 9 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 16 g β -Naphthol werden in 100 cm^3 Eisessig am Wasserbade gelöst. Zur ungefähr 50° warmen Lösung werden 20 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure unter kräftigem Umschwenken in einigen Minuten hinzugegeben. Es tritt starke Erwärmung auf, gleichzeitig fällt ein gelb- bis graugrüner Niederschlag aus. Man läßt ohne Kühlung ausreagieren. Nach einigen Stunden werden 100 cm^3 Wasser hinzugesetzt, der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in einer Reibschale mit verdünnter Lauge angerieben und abgesaugt. Nach einmaligem Umkrystallisieren ist der Körper fast rein.

Die Substanz löst sich nur sehr schwer in siedendem Ligroin, Äther, Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Essigsäureanhydrid, Aceton, Essigester und Benzol, sehr leicht schon in kaltem Chloroform und Pyridin. Ihr Krystallisationsvermögen ist groß. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich erst bei Wasserbadtemperatur sehr langsam mit tiefroter Farbe, in Salpetersäure langsam bei Siedehitze, in Lauge ist sie unlöslich. Durch das Sonnenlicht werden die gelben Krystalle rasch, durch das zerstreute Tageslicht in einigen Tagen oberflächlich rotgelb. Die entstehende dunkelrote Verbindung hinterbleibt beim Umkrystallisieren aus Benzol ungelöst am Filter. Auch die lichtgelben Lösungen des Körpers werden bei Belichtung dunklergelb bis orangerot.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet:

5.283 mg Substanz gaben 2.082 mg H_2O und 15.52 mg CO_2 ;

4.357 mg » » 1.764 mg H_2O » 12.82 mg CO_2 .

Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$: C 80.37, H 4.25%;

gef.: C 80.12, 80.24, H 4.41, 4.53%.

ms-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol (9-[2-Nitrophenyl]-1.2—7.8-dibenzxanthidrol), ($\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{NO}_4$).

Die Verbindung wird durch Oxydation des vorhin beschriebenen Körpers auf verschiedenen Wegen erhalten:

I. 2 g *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran werden in 100 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure eine und eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt. Der Körper geht sehr langsam mit tiefroter Farbe in Lösung. Er wird durch Absaugen über Asbest von einigen ungelöst gebliebenen Krystallen des Ausgangsmaterials befreit und in viel kaltes Wasser unter Rühren eingegossen. Die braunrote Fällung wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, bei 100° getrocknet und mit Pyridin ausgekocht, wobei ein Teil mit dunkelgrüner Farbe

in Lösung geht, während ein sehr schwer löslicher dunkler Körper zurückbleibt. Die Lösung wurde heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten fielen dunkelgraue Krystalle vom Schmelzpunkte 235° aus. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus wässerigem Pyridin wurden hellgelbe schiefwinkelige Tafeln erhalten, die sich im polarisierten Lichte aus kleinen, verschieden orientierten Kryställchen zusammengesetzt erwiesen. Beim Einfahren in ein vorgeheiztes Bad schmelzen sie nach Dunkelfärbung bei ungefähr 235° unter Gasentwicklung bei 243° .

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in heißem Benzol und Alkohol, besser in Chloroform. Sie löst sich leicht in kaltem Aceton und Pyridin und läßt sich durch Wasserzusatz daraus leicht krystallisiert erhalten. Die genannten Lösungen sind sämtlich nahezu farblos. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte mit hellroter, Eisessig erst in der Siedehitze mit orangegelber Färbung und grüner Fluoreszenz, konzentrierte Ameisensäure mit roter Farbe und intensiver braungrüner Fluoreszenz, wässrige schwefelige Säure löst nicht. Konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure färben die feste Substanz orange bis rot und lösen sie beim Erhitzen in geringer Menge auf.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Werte:

5.430 mg Substanz	gaben	1.82 mg H_2O	und	15.42 mg CO_2 ;
5.265 mg	"	2.04 mg H_2O	"	15.01 mg CO_2 ;
4.605 mg	"	1.60 mg H_2O	"	13.09 mg CO_2 .

Ber. für $C_{27}H_{17}NO_4$: H 4.09, C 77.30%;

gef.: H 3.75, 4.33, 3.89, C 77.45, 77.75, 77.52%.

Aus den Analysen ist klar ersichtlich, daß es sich hier nicht um das Anhydrid des Pyranols,¹ sondern um das Pyranol selber handelt.

II. Bedeutend leichter und von vornherein reiner gewinnt man das Pyranol über das Eisenchloriddoppelsalz des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorids.

2 g *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran werden in 280 cm^3 Eisessig siedend gelöst; zur etwas abgekühlten Lösung fügt man 10 cm^3 konzentrierte Salzsäure und 14 g gekörnten Braunstein in kleinen Portionen hinzu. Die anfangs schwach rotgelbe Lösung färbt sich hierbei tiefrot. Nach halbstündigem Kochen wird heiß filtriert und sofort unter Umschwenken mit $3\frac{1}{2}$ g festem Eisenchlorid versetzt. Nach einigen Sekunden fällt ein leuchtendrotes Krystallpulver aus, das nach dem Erkalten der Lösung abgesaugt und mit Eisessig gewaschen wird. Aus sehr viel siedendem Eisessig erhält man schiefe Prismen bis Blätter, die bei 259° zu einer dunklen Flüssigkeit zusammenschmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wird aber bei vierundzwanzigstündigem Stehen bei Zimmertemperatur, rascher beim

¹ Vgl. A. Werner, B 34 (1901) 3304.

Kochen unter Bildung farbloser breiter Nadeln bis Plättchen zer-
setzt. Rascher erfolgt diese Zersetzung in den leicht herstellbaren
gelbroten Aceton- und Pyridinlösungen auf Wasserzusatz. Bei längerem
Sieden des an sich unlöslichen Körpers in Alkohol entfärben sich
die Krystalle unter Umwandlung in farblose Nadeln. In Ligroin und
Benzol ist die Substanz unlöslich. In siedendem Eisessig löst sie
sich nur sehr wenig. In Essigester ist sie in der Kälte wenig, heiß
gut löslich mit gelber Farbe, in Essigsäureanhydrid schon in der
Kälte sehr leicht mit orangeroter Farbe.

3.121 mg Substanz gaben 2.98 mg AgCl;

5.125 mg " " 4.96 mg AgCl;

4.380 mg " " 0.571 mg Fe₂O₃;

5.155 mg " " 0.697 mg Fe₂O₃;

Ber. für C₂₇H₁₆NO₃Cl·FeCl₃: Cl 23.65, Fe 9.31%;

gef.: Cl 23.62, 23.94, Fe 9.12, 9.45%.

Das Eisenchloriddoppelsalz wird in der ungefähr zwanzig-
fachen Menge Aceton aufgelöst. Auf Zusatz von Wasser wird die
rotgelbe Lösung in einigen Minuten gelb, gleichzeitig fallen blaß-
gelbe Blätter von rhombischem Umrisse aus, die nach mehrmaligem
Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton und Pyridin bei 243° unter
Gasentwicklung schmelzen.

3.939 mg Substanz gaben 1.51 mg H₂O und 11.16 mg CO₂;

4.977 mg " " 1.93 mg H₂O " 14.17 " CO₂.

Ber. wie oben, gef.: H 4.29, 4.34, C 77.27, 77.65%.

Auch in seinen Eigenschaften erweist sich das Produkt als
völlig identisch mit dem unter I. erhaltenen Körper.

***ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid**
(C₂₇H₁₆NO₃Cl·HCl).

In eine Lösung von 3.2 g *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol
in 150 cm³ Chloroform und 3 g Acetylchlorid wird trockenes Salz-
säuregas eingeleitet. Nach einigen Minuten scheiden sich aus der
inzwischen intensiv gelb und dann rot werdenden Lösung grün-
metallisch glänzende dunkelrote, in fein gepulvertem Zustande hell-
rote Krystalle aus, die abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrock-
net wurden. Bei 190° beginnen sie sich allmählich zu schwärzen,
schmelzen aber erst bei 301° zu einer fast schwarzen Flüssigkeit
zusammen.

Die Substanz löst sich bei feinem Zerreiben in kaltem Wasser
leicht zu einer klaren, rotgelben Flüssigkeit, die sich aber schon
nach einigen Minuten infolge Zersetzung des Körpers milchig trübt.
Sie löst sich leicht in kaltem Eisessig mit gelbroter, sehr leicht in
heißem mit roter Farbe, aus konzentrierten Eisessiglösungen erhält
man grünschimmernde, dunkelrote Krystalle. In Äther, Ligroin und
Benzol ist die Substanz unlöslich. In Aceton, Alkohol und Pyridin

löst sie sich mit rotgelber Farbe. Auf Wasserzusatz erhält man daraus fast weiße Blättchen. In siedendem Benzol wird beim Durchleiten von Luft kein Salzsäuregas abgespalten.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage über Kalk getrocknet:

4.082 mg Substanz gaben 2.531 mg AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{16}NO_3Cl.HCl$: Cl 14.96%;

gef.: Cl 15.34%.

***ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Mercurichlorid**
($C_{27}H_{16}NO_3Cl.HgCl_2$).

0.5 g *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid werden in 80 cm³ Aceton pro analysi gelöst und mit 2 g fein gepulvertem Mercurichlorid versetzt. Die ausfallenden roten Krystalle werden zur Entfernung von Sublimat mit kaltem Äther ausgezogen. Die dicken roten Tafeln bis Prismen von rhombischem Umrisse haben intensiv grünen Metallglanz; sie werden von 252° an allmählich schwarz und schmelzen bei 268° unter mäßiger Gasentwicklung.

Kaltes Wasser zersetzt die Verbindung langsam, heißes schnell unter Abscheidung weißer Krystalle. Konzentrierte Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen kalt wenig, heiß leicht mit gelbroter bis roter Farbe. Natronlauge und Ammoniak färben die Substanz dunkelbraun, Schwefelammon schwarz. In Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol ist der Körper fast unlöslich; Alkohol, Aceton und Eisessig lösen kalt etwas, in der Hitze ziemlich mit rotgelber Farbe. Anilin löst schon kalt sehr leicht mit tiefroter, Pyridin mit erst roter, alsbald grünlichgelber Farbe.

Das bei 110° getrocknete Produkt gab folgende Werte:

0.1473 g Substanz gaben 0.0908 g AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{16}NO_3Cl.HgCl_2$: Cl 15.00%;

gef.: Cl 15.25%.

***ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumperbromid**
($C_{27}H_{16}O_3NBr.Br_2$).

Eine kleine Menge des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol wird in siedendem Eisessig gelöst; nach Zusatz von einigen Tropfen Bromwasserstofflösung wird in der Kälte eine Bromeisessiglösung hinzugefügt. Es fallen rotgoldig glänzende Blättchen aus, die beim Zerreiben ein rotes Pulver geben. Dieselben verlieren an der Luft bei Zimmertemperatur langsam Brom; bei 90° geht der Bromgehalt in einigen Stunden auf ungefähr die Hälfte herunter. Im Vakuum-exsikkator über Ätzkalk sind sie dagegen wochenlang mit nur geringen Bromverlusten haltbar.

Der Körper ist fast unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol, löst sich mit rotgelber Farbe aber schon in der Kälte

in Alkohol und Eisessig und besonders leicht in Pyridin. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich unter Rotfärbung sehr leicht.

Zur Analyse wurde die vakuumtrockene Substanz verwendet:

3.286 mg Substanz gaben 2.91 mg AgBr.

Ber. für $C_{27}H_{16}O_3NBr_3$: Br. 37.35%;

gef.: Br 37.68%.

***ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumperchlorat ($C_{27}H_{16}NClO_7$).**

0.2 g *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranol werden in 30 cm³ Aceton mit einigen Tropfen 20%iger Überchlorsäurelösung versetzt. Aus der orangeroten, gelb fluoreszierenden Lösung fallen tiefrote dicke Tafeln bis Prismen mit grünem Metallglanze aus, die beim Einfahren in ein bis nahe an den Schmelzpunkt vorgeheiztes Bad bei 308° unter starker Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen.

Der Körper ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol und Alkohol. Er löst sich kalt ziemlich, heiß leicht in Aceton, Eisessig und Pyridin mit gelbroter Farbe. Beim Versetzen der heißen Lösungen mit Wasser wird der Körper zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich kalt mit roter Farbe.

Die infolge des Vorhandenseins einer Perchlorat- und einer Nitrogruppe stark explosive Substanz verlangt bei der Verbrennung einige Vorsicht.

3.790 mg Substanz gaben 1.06 mg AgCl;

4.043 mg „ „ 1.13 mg AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{16}NClO_7$: Cl 7.07%;

gef.: Cl 6.92, 6.90%.

Äthyläther des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols ($C_{29}H_{21}NO_4$).

I. Eine kleine Menge des früher beschriebenen Eisenchloriddoppelsalzes wurde zwei Stunden mit Alkohol gekocht. Es ist dann zum allergrößten Teile in lichte Krystalle umgesetzt, die nach dem Erkalten abgesaugt und zur Entfernung geringer Mengen unersetzten Eisensalzes mit Aceton angerieben und rasch abgesaugt werden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol und wässrigem Aceton erhält man blaßgelbe Blätter von rhombischem Umriß, die bei 255 bis 256° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung schmelzen.

Aus Alkohol und verdünntem Pyridin erhält man kurze Prismen. Die Substanz ist fast unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, etwas besser in Schwefelkohlenstoff, sie löst sich leicht in Benzol, Aceton und Pyridin. In Schwefelsäure löst sie sich mit hellroter Farbe; in Salzsäure wird sie rot, in Salpetersäure gelb, wobei nur geringe Mengen in Lösung gehen.

5.247 mg Substanz gaben 2.26 mg H₂O und 14.92 mg CO₂;
 4.568 mg „ „ 1.94 mg H₂O „ 13.02 mg CO₂;
 4.516 mg „ „ 0.141 cm³ N (732 mm, 20.5°);
 6.588 mg „ „ 0.196 cm³ N (732 mm, 20°);
 4.449 mg „ „ 2.150 mg AgJ.

Ber. für C₂₉H₂₁NO₄: H 4.73, C 77.82, N 3.13, OC₂H₅ 10.070%;
 gef.: H 4.82, 4.75, C 77.55, 77.73, N 3.50, 3.34, OC₂H₅, 9.270%.

Für den Äthoxylwert erhält man unter Berücksichtigung der von A. Friedrich¹ angegebenen Korrekturen 9.79%.

II. Der Äthyläther bildet sich auch, wenn man das durch längere Behandlung des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran mit konzentrierter Schwefelsäure am Wasserbade entstandene dunkelrote Pulver, offenbar das saure Sulfat des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols mit Alkohol durch ungefähr eine Stunde kocht und heiß filtriert. Die Aufarbeitung erfolgt am besten mit verdünntem Pyridin.

III. Fast rein erhält man den Äthyläther aus dem *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyryliumchlorid-Hydrochlorid durch einstündiges Kochen mit der ungefähr sechzigfachen Menge absoluten Alkohols.

Methyläther des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols (C₂₈H₁₉NO₄).

Der Methyläther wurde wie der Äthyläther nach Methode III. dargestellt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton schmelzen die lichtgelben Blättchen bei 260°.

Die Lösungseigenschaften stimmen mit denen des Äthyläthers überein. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4.476 mg Substanz gaben 1.91 mg H₂O und 12.68 mg CO₂;
 5.827 mg „ „ 2.67 mg AgJ.

Ber. für C₂₈H₁₉NO₄: H 4.42, C 77.57, OCH₃ 7.160%;
 gef.: H 4.78, C 77.24, OCH₃ 6.330%.

Dinitroderivat des *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyranols (C₂₇H₁₅N₃O₈).¹

0.5 g *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran wird in die fünfzigfache Menge farbloser konzentrierter Salpetersäure (1.41) eingetragen und am Wasserbade eine Stunde erhitzt, wobei sich fast alles auflöst. Durch Ausfällen mit Wasser, Trocknen und Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man gelbe flache Nadelchen, die bei 254° unter Dunklerwerden sintern und bei 261° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, Benzol und Chloroform, sehr wenig auch nur in Alkohol, etwas besser in Schwefelkohlen-

¹ Zeitschrift für physiol. Chemie 163 (1927), 141.

stoff und Äther, leicht in heißem Eisessig und Nitrobenzol, sehr leicht schon in kaltem Pyridin. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe.

3·326 mg Substanz gaben 0·983 mg H₂O und 7·766 mg CO₂;

3·601 mg " " 1·005 mg H₂O " 8·427 mg CO₂;

3·957 mg " " 0·273 cm³ N (738 mm, 21°);

6·350 mg " " 0·442 cm³ N (738 mm, 21°).

Ber. für C₂₇H₁₅N₃O₈: H 2·97, C 63·64, N 8·25%;

gef.: H 3·30, 3·12, C 63·68, 63·82, N 7·76, 7·85%.

Das Pyran wurde offenbar zum Pyranol oxydiert; gleichzeitig sind zwei Nitrogruppen ins Molekül eingetreten, deren Stellung unbekannt ist.

***ms*-(2-Aminophenyl)-dinaphthopyran (C₂₇H₁₉NO).**

2 g *ms*-(2-Nitrophenyl)-dinaphthopyran werden in einem Gemisch von 20 cm³ Benzol und 100 cm³ Eisessig mit 6 g Zinkstaub drei Stunden am Drahtnetze in gelindem Sieden erhalten. Dann wird heiß abfiltriert und das zurückbleibende Zink mit Benzol ausgekocht. Beide Lösungen werden vereinigt und stark eingengt. Nach mehrmaligem ziemlich verlustreichen Umkrystallisieren aus Benzol erhält man schneeweiße mikroskopische Nadelchen, die sich oberhalb 257° etwas dunkler färben und bei 265 bis 266° schmelzen.

Das vollkommen reine Produkt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, das unreine Rohprodukt zeigt stets mehr minder intensive Rotfärbung. Salpetersäure löst in der Hitze mit tiefroter Farbe, konzentrierte Salzsäure löst nicht. Der Körper löst sich sehr schwer in Alkohol und Eisessig, ziemlich in heißem Aceton, leicht in siedendem Chloroform, Benzol und Pyridin.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Analysenwerte:

4·517 mg Substanz gaben 2·12 mg H₂O und 14·44 mg CO₂;

4·955 mg " " 2·08 mg H₂O " 15·82 mg CO₂;

4·520 mg " " 0·146 cm³ N (724 mm, 21°).

Ber. für C₂₇H₁₉NO: H 5·13, C 86·83, N 3·75%;

gef.: H 5·25, 4·70, C 87·19, 87·08, N 3·57%.

ein
de
de
gle
rep
sch

als
los
bei
klä
Ele
effe
die
sch
(a.
Me
der

Me
Ele
sau
lich
irge
zah
han
Ele
war

(Lite

Z. f.
Zeits

Über das anodische Verhalten und die Passivität des Nickels

Von

Wolf Johannes Müller

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1927)

Trotz vielfacher Bemühungen¹ ist es bis jetzt nicht gelungen, ein eindeutiges Bild vom anodischen Verhalten und der Passivität des Nickels zu erhalten. Alle Autoren betonen die Schwierigkeit der Reproduzierbarkeit der Erscheinungen. Bei genauer Einhaltung gleicher Zeitintervalle fallen zwar die Stromspannungskurven gut reproduzierbar aus, jede Änderung darin ergibt jedoch ein verschiedenes Bild.

Für Eisen und Chrom ist es mir gelungen,² das Verhalten als Anode und damit die Natur der Passivierung experimentell restlos aufzuklären. Schon im Jahre 1909³ habe ich die Beobachtungen bei der Untersuchung von Thallium und Eisen als Anode so erklärt, daß beim anodischen Inlösunggehen des aktiven Metalles die Elektrode sich mit einer Salzschrift überzieht und hierdurch die effektive Stromdichte bis zu einem kritischen Wert ansteigt, der die Umwandlung des aktiven Metalls in das passive bewirkt. Den schlüssigen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung konnte ich (a. a. O.) 1924 auf Grund folgender Überlegungen geben: Geht ein Metall, z. B. Eisen, mit einer Stromstärke i in Lösung, so wird in der Zeiteinheit nach dem Faraday'schen Gesetz eine i entsprechende Menge Metallionen in Lösung geschickt, welche dicht an der Elektrode eine Schicht gesättigter Lösung bilden. Arbeitet man in saurer Lösung, so ergibt sich aus der Tatsache, daß die Beweglichkeit des Wasserstoffions ungefähr fünfmal so groß ist als die irgendeines Anions und infolge Komplexbildung die Überföhrungszahl des Metallions etwa ein Viertel bis ein Fünftel des vorhandenen Anions beträgt, daß das Metallion aus der an der Elektrode anliegenden Schicht nur zum verschwindenden Teil abwandern kann, d. h. in dieser Schicht wird sich nach einiger Zeit,

¹ Vgl. Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen. IV, 1923, p. 420 ff. (Literatur bis 1922).

² Vgl. W. J. Müller, Über die Passivität der Metalle, speziell des Eisens Z. f. phys. Chem., Bd. 30, 1924, p. 401 ff.; W. J. Müller und E. Noack, Diese Zeitschr., 48, 1927, p. 293 ff.

³ Vgl. Müller, Z. f. Elektrochemie, 15 (1909), p. 696.

welche in erster Linie von der angewandten Stromstärke abhängt, die Sättigungskonzentration für das betreffende Metallsalz einstellen. Ob es sich um ein Oxyd, basisches Salz oder neutrales Salz, das sich abscheidet, handelt, hängt von der Wasserstoffionenkonzentration in dieser Schicht, die entsprechend dem oben geschilderten Wanderungsverhältnisse sehr klein ist, sowie von den hydrolytischen Eigenschaften des in Lösung gehenden Metallions ab und interessiert im Hinblick auf diese Betrachtungen erst in zweiter Linie. In der Zeiteinheit wird aus der Schicht durch Überführung, Diffusion und Konvektionserscheinungen eine gewisse Menge Eisenionen entfernt. Nennen wir die dieser Menge entsprechende Stromstärke i_0 , so wird pro Zeiteinheit eine der Stromstärke $i - i_0$ entsprechende Menge Metallionen sich in der anliegenden Lösung nicht anreichern, bis die Sättigungskonzentration für das schwerstlösliche Salz, das sich unter diesen Umständen bilden kann, erreicht ist. Hierbei wird sich die Polarisierung entsprechend der steigenden Konzentration der Metallionen in der Lösungsschicht, wenn auch nur wenig, verschieben. Ist die Sättigungskonzentration erreicht, beginnt die Abscheidung der schwerstlöslichen Verbindung auf der Elektrode. Die Polarisierung steigt und es tritt ein rapides Abfallen der Stromstärke ein. Während dieses Abfalls steigt jedoch die effektiv an der Anode vorhandene Stromdichte und kann einen Wert erreichen, welcher dann passivierend wirkt. Die einfachsten Verhältnisse sind offenbar dann zu erwarten, wenn die Diffusion und vor allem die Konvektion in der Schicht auf ein Minimum beschränkt werden. Dies konnte experimentell dadurch erreicht werden, daß eine horizontal gestellte Elektrode, die in einem Schliff eingekittet war, durch ein aufgesetztes Glasrohr (Hütchen) gegen alle Konvektionen geschützt wurde.¹ Die Resultate beim Eisen bestätigten die Erwartungen. Es konnte gezeigt werden, daß der mit der Kapillare gemessenen langsamen Spannungserhöhung kaum eine Widerstandserhöhung entsprach, daß der Widerstand im Moment der Passivierung bei beinahe völliger Bedeckung der Elektrode sehr hoch (bis zu 3000 Ohm) anstieg.²

¹ Vgl. Abbildung a. a. O., 1924, p. 406.

² In der Arbeit über das Eisen a. a. O. hatte ich angenommen, daß für die gesamte Stromarbeit schon sehr schnell nach Schließen der Zelle an, auf die Bildung der an der Salzsäure verwandelt wurde. Die Beobachtungen, die ich in Gemeinschaft mit E. Noack bei der Untersuchung des Chroms (a. a. O., p. 293 ff.) machte, machen es wahrscheinlich, daß zunächst längere Zeit hindurch die in Lösung gehenden Metallionen die Konzentration der am Metall anliegenden Schicht an Metallionen vergrößert und daß die Abscheidung der festen Schicht erst mit dem schnellen Abfallen der Stromstärke beginnt. Der Beweis für diese Annahme liegt darin, daß namentlich mit hohen Stromdichten sich der Abfall auf zwei Kurven vollzieht, welche bei logarithmischer Auftragung sehr angenähert als gerade Linie erscheinen, welche sich an dem Punkte, wo die Abscheidung des festen Überzuges beginnt, schneiden. Der Abfall der ersten Kurve ist, weil er ja lediglich durch die steigende Konzentrationspolarisation bedingt ist, ein sehr langsamer. Die in der

Nach dem Gesagten war zu erwarten, daß eine Untersuchung nach diesen Prinzipien auch beim Nickel eine Klärung der Sachlage bringen würde.

Material, Methoden.

Verwendet wurden Nickelblöckchen, die aus einem aus käuflichen Nickelwürfeln zusammengeschmolzenen Regulus herausgedreht waren und in der a. a. O. angegebenen Weise in einem Schliff mit Siegelack eingekittet wurden. Als Elektrolyt wurde Normalschwefelsäure, die zur Verminderung der Diffusion mit Nickelsulfat gesättigt war und 200 g Nickelsulfat im Liter enthielt, verwendet. Als Kathode wurde eine Winkler'sche Drahtnetzkatode, welche den Schliff konzentrisch umschloß, benützt. Die angelegte Spannung wurde von einer Akkumulatorenbatterie in Potentiometerschaltung geliefert und durch ein Siemens'sches 10-Ohm-Instrument mit Vorschaltwiderstand, die Stromstärke durch ein Siemens'sches 1-Ohm-Instrument, eventuell mit Shunt gemessen. Die Spannung der Nickelelektrode wurde mittels einer aufgesetzten Kapillare unter Anwendung von Normalschwefelsäure als Zwischenflüssigkeit gegen eine Quecksilber-Quecksilbersulfat-*n*-Schwefelsäure-Normalelektrode an einem kleinen Kompensationsapparat der Land- und Seekabelwerke durch Kompensation gemessen. Als Nullinstrument diente ein Zeigergalvanometer derselben Firma von 10^{-7} Stromempfindlichkeit. Die Empfindlichkeit und Dämpfung konnte durch einen Vorschaltschiebewiderstand von 10.000 Ohm in Stufen von 1000 Ohm weitgehend variiert werden. Auf die Messung des Widerstands wurde verzichtet, weil es sich zeigte, daß bei der im Vergleich zum Eisen größeren Lösungsgeschwindigkeit der Schicht die Effekte nach Abstellen des Stromes sehr klein wurden und für Messungen während des Stromdurchgangs eine Selbstinduktion von genügender Größe bei verschwindend kleinem Ohm'schen Widerstand nicht zur Verfügung stand.

Resultate der Messungen.

Die Resultate einer Messungsreihe an einer Nickelelektrode von 1 cm^3 in Normalschwefelsäure, die mit Nickelsulfat gesättigt war, sind in folgender Tabelle zusammengestellt: Spalte 1 enthält die an die Zelle angelegte Spannung in Volt. Spalte 2 die gleich nach Stromschluß sich einstellende Stromstärke i_a in Milliampere. Die 3. Spalte das mit Kapillare beim Stromdurchgang gemessene gleichzeitig sich einstellende Potential gegen die Wasserstoffelektrode ϵ_{ha} . Die 4. Spalte die nach erfolgtem Abfall sich einstellende Stromstärke i_p in Milliampere. Die 5. Spalte das hierbei gemessene

angezogenen Arbeit gezogenen Schlüsse werden hierdurch nur insoweit modifiziert, als für die Bildung der Schicht eine wesentlich geringere Menge der in Lösung gehenden Ionen verwendet wird und somit die Dicke der Schicht eine wesentlich kleinere ist.

Tabelle 1. 1 cm^2 Nickel in $n \text{ H}_2\text{SO}_4$ mit NiSO_4 aq. ges.

Volt	i_a MA	ϵ_{ha}	i_p	ϵ_{hp}	$\epsilon_{t,t}$	i_m	t	Pulsationen
0	0	0.065	—	—	—	—	—	—
0	0.2	0.038	—	—	—	—	—	—
0.1	0.5	0.098	—	—	—	—	—	—
0.2	1.5	0.120	—	—	—	—	—	—
0.3	3.0	0.187	—	—	—	—	—	—
0.4	5.4	0.222	—	—	—	—	—	—
0.5	8.0	0.235	—	—	—	—	—	—
0.6	10.1	0.268	—	—	—	—	—	—
1.0	21.5	0.310	—	—	—	—	—	—
1.5	28	0.285	3.0	+ 1.155	29670	24.3	1182	16 \leftrightarrow 24
1.5	29.2	0.285	3.5	—	28040	25.5	1097	12.8 \leftrightarrow 35
2.0	42.5	0.285	6.8	+ 1.535	17965	38.1	472	29 \leftrightarrow 43
2.0	47	0.285	8	—	14320	42.2	340	58 \leftrightarrow 68
2.1	49.8	0.325	10.8	+ 1.555	15215	43.2	352	80 \leftrightarrow ?
2.5	57.8	0.295	15.0	+ 1.645	10830	57.3	189	83 \leftrightarrow 102
2.5	64.2	0.380	22.2	+ 1.715	10480	63.5	165	? ? ?
3.0	73.5	0.325	29.0	+ 1.775	8540	71.1	120	?
4.0	104	0.345	58	+ 1.765	5720	102	56	?
4.5	130	0.320	79	—	3510	129	27.2	?
4.75	135	—	83	+ 1.785	2520	132.5	19.0	?
4.9	139	0.385	90	+ 1.78	2788	136	20.5	?
4.9	143	—	90	—	2413	137.5	17.5	?
4.9	152	—	100	—	2424	141	17.1	?
4.9	150	—	92	+ 1.915	2480	145	17.2	92 \leftrightarrow 110
4.9	145	—	90	+ 1.895	2262	143	15.8	90 \leftrightarrow 105
4.9	145	—	95	—	2190	145	15.1	?
5.0	155	—	97.5	+ 1.895	1985	155	12.8	97.5 \leftrightarrow 115
5.5	165	—	112	+ 1.910	1665	165	10.1	—
6.0	175	0.365	124	+ 1.790	2110	174	12.1	—
6.0	185	—	130	+ 1.985	1775	183	9.7	—
7.0	215	0.385	160	+ 1.815	1480	215	6.9	—
9.0	295	0.385	228	+ 1.850	1175	295	4.0	—
11.0	370	0.405	305	+ 1.875	740	370	2.0	—

Potential gegen die Wasserstoffelektrode ε_{hp} . Die 6. Spalte die rechnerisch ermittelte Summe Stromstärke \times Zeit bis Stromabfall. Die 7. Spalte die hieraus durch Division durch Zeitdauer t ermittelte mittlere, während Passivierung wirksame Stromstärke i_m in Milliampere. Die 8. Spalte enthält die bis zum schnellen Stromabfall beobachtete Zeitdauer t in Sekunden. In der 9. Spalte sind eventuell nach Stromabfall auftretende Pulsationen vermerkt.

Die Reproduzierbarkeit der für ein bestimmtes Potential sich einstellenden Stromstärken und Polarisationsspannungen war recht gut.

Auf die beobachtenden Zeitphänomene wird nachher in einem besonderen Absatz eingegangen werden. Abgesehen von den Zeitphänomenen gestatten aber die Zahlen der Tabelle, die Konstruktion einer Stromspannungskurve für eine Nickelanode.¹ Zu diesem Zweck sind in Fig. 1 in üblicher Weise die ε_h als Abszissen, die Stromstärken, welche hier gleichzeitig Stromdichten entsprechen, als Ordinaten aufgetragen.

Bis zu einem angelegten Potential von 1.0 Volt, das einem ε_h von 0.310 und einer Stromstärke von 21.5 Milliampere entspricht, zeigt sich auch bei langem Betrieb der Zelle keinerlei zeitliche Änderung, so daß bis zu diesem Punkt jedem Wert des angelegten Potentials nur ein Wertepaar, ε_h und i , entspricht. Schon bei einem angelegten Potential von 1.5 sehen wir aber, daß das anfänglich sich einstellende Wertepaar $\varepsilon_h = 0.285$ und $i_a = 28$ nach 1182 Sekunden auf ein $\varepsilon_h = 1.155$ und $i = 3.0$ absinkt. Dies ist in der Figur so zum Ausdruck gebracht, daß die beiden Punkte durch eine hier als Begrenzung ausgezogene, in allen anderen Fällen durch eine gestrichelte Gerade miteinander verbunden sind. In den Bereich des angelegten Potentials von 2.5 bis 5.0 treten, wie erwähnt, Pulsationen auf. Genau ermitteln lassen sich nur die Wertepaare zu Anfang und zu Ende. Der Wert der bei den Pulsationen beobachteten höheren Stromstärken wurde auf der gestrichelten Verbindungslinie eingezeichnet. Verbindet man die Werte, die gleichen Zuständen der Elektrode entsprechen, durch Kurvenzüge, so entspricht der Kurvenzug aa der Verbindungslinie aller Punkte, welche sofort nach dem Einschalten der Zelle erhalten wurden.

Da eine Messung des ε_h bei dem niedrigsten Stromwert der Pulsation, wobei die Änderung immer sehr rasch erfolgte, nicht gut gemessen werden konnte, sind diese Stromstärken auf der der Stromstärke entsprechenden Stelle der gestrichelten Verbindungskurve eingezeichnet. Verbindet man die Punkte, welche gleichen Vorgängen entsprechen, so erhält man drei Kurven, AA' , BB' und CC' .

¹ Vgl. W. J. Müller, Über Stromdichtepotentialkurven passivierbarer Metalle usw., Wiener Monatshefte, Bd. 48, 1927, p. 61 ff.

AA' entspricht den Werten, die sofort nach dem Einschalten erhalten wurden und bildet somit die Stromspannungskurve des von keiner Schicht bedeckten aktiven Nickels, BB' entspricht dem normalen Inlösengehen der von einer Salzsäure bedeckten Elektrode und CC' der Sauerstoffentwicklung an der passiv gewordenen Elektrode. Wir werden diese drei Kurven einzeln besprechen.

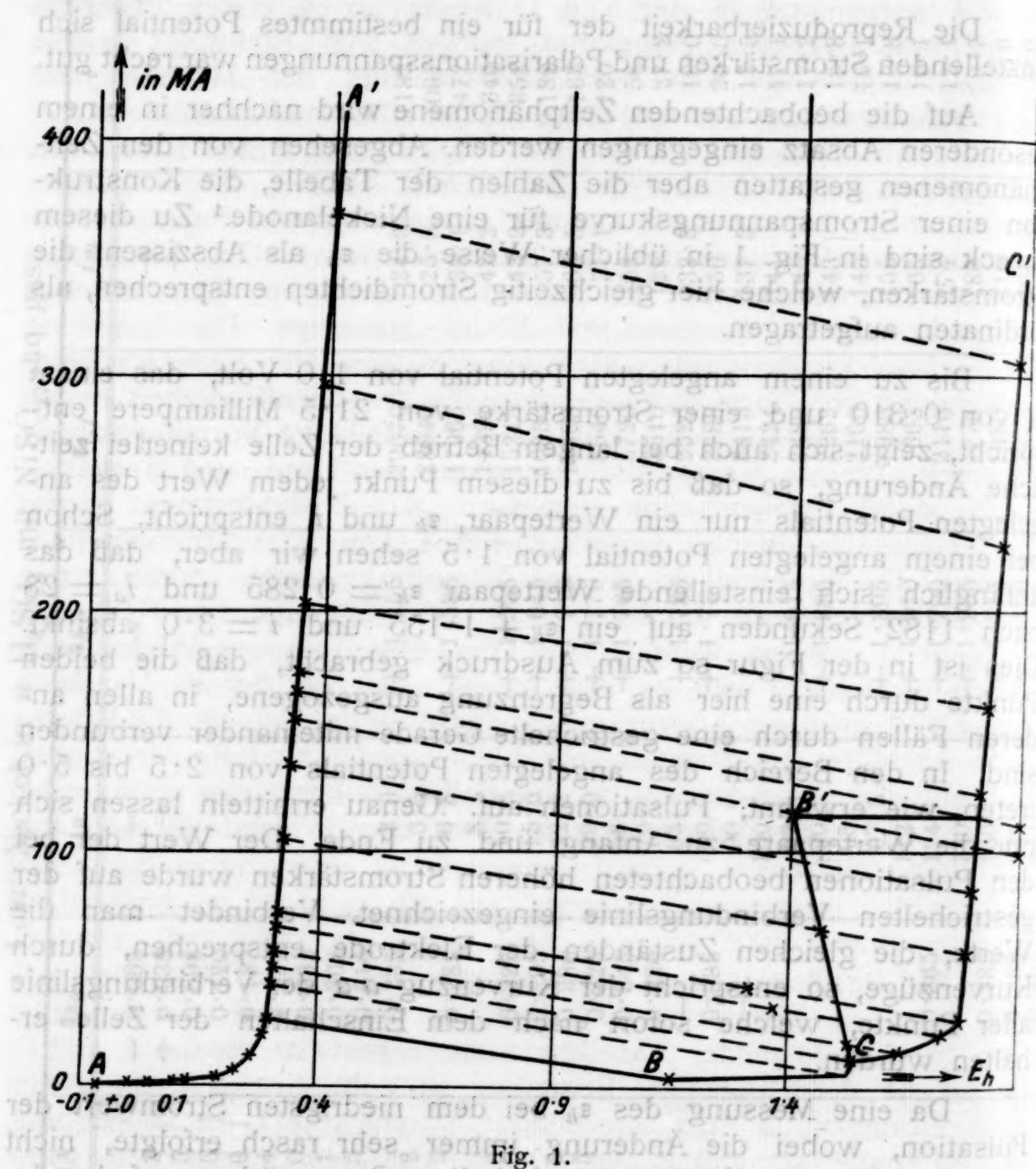


Fig. 1.

Die Schwankungen um einige hundertstel Volt sind durch ein etwas besseres oder schlechteres Anliegen der Kapillare leicht zu erklären, im allgemeinen ist die Kurve sehr gut zu reproduzieren. Bis zum Punkt $i = 29$, $\epsilon_h = +0.285$ ist die Einstellung von der Zeit unabhängig; sie ändert sich im Laufe bis zu einer halben Stunde um Beträge in der Größenordnung von ein hundertstel Volt. Der Charakter der Kurve ist der einer typischen Zersetzungs-

spannungskurve. Unterhalb $\varepsilon_h + 0.3$ Volt hat man den typischen Reststromanstieg; erst von hier ab bleibt bis zu hohen Stromstärken die Spannung, mit der das Nickel in Lösung geht, konstant. Dieser Anfangsanstieg der Stromspannungskurve des Nickels ist von fast allen Beobachtern¹ beobachtet worden, die richtige Deutung wurde aber deshalb nicht gefunden, weil infolge Nichtberücksichtigung der Zeit bei Aufnahme der Kurve der geradlinige Teil der Stromspannungskurve des aktiven Nickels überhaupt nicht gefunden werden konnte. Der weitere Verlauf der Kurve zeigt aber, daß bis zu den hohen Stromdichten von 370 MA/cm^2 kein nachträgliches Ansteigen des zugehörigen Potentials erfolgt, solange die Elektrode sich nicht mit Salz bedeckt. Aus dieser Kurve geht also hervor, daß Nickel, das mit keiner Schicht bedeckt ist, bis zu sehr hohen Stromstärken bei ungefähr $\varepsilon_h = 0.3$ ohne irgendeinen wesentlichen Anstieg von ε_h in Lösung geht. Dies Potential ist um zirka 0.4 Volt edler als das Ruhepotential der Elektrode und sogar zirka 0.6 Volt höher als das von Förster und anderen angenommene Normalpotential des Nickels. Das unbedeckte Nickel braucht also, um in Lösung zu gehen, eine Überspannung von zirka 0.6 Volt und steht damit gegenüber Eisen, Zink und anderen Metallen als eine Besonderheit da. Es liegt nahe, die anodische Überspannung mit der zur Abscheidung von Sauerstoff, Wasserstoff und auch von Nickel und anderen Metallen notwendigen Überspannung in Verbindung zu bringen.

Der Verlauf der Kurve zeigt mit Gewißheit, daß man diese Erscheinung nicht durch langsamen Verlauf irgend welcher Zwischenreaktionen erklären kann. Vielmehr scheint es so zu sein, daß zum Inlösungschicken eines Nickelions ein erheblicher Energiebetrag über den aus der reversiblen Reaktion sich ergebenden notwendig ist. Ist dieser Grenzbetrag erreicht, so steigt bei weiterer Erhöhung der Stromstärke das Potential nicht mehr an, d. h. bei diesem Potential ist die in Lösung gehende Nickelmenge der Stromstärke proportional, genau wie dies bei der Sauerstoffentwicklung an unangreifbaren Elektroden der Fall ist. Man kann dieses Verhalten als quasireversibel bezeichnen. Diese Feststellung ist deshalb wichtig, weil sie den schlüssigen Beweis erbringt, daß die Potentialänderungen, welche Muthmann und Fraunberger, l. c., sowie Schmidt und seine Mitarbeiter an anodisch nicht oder nur schwach beladenen Nickel bei mechanischer Bearbeitung gefunden haben, mit den Phänomenen der Passivierung gar nichts zu tun haben. Diese Erscheinungen waren für Muthmann ein wichtiger Grund für die Erklärung der Passivität durch die Sauerstoffschichttheorie, der Beweis, daß sie mit der Passivierung nichts zu tun haben, vereinfacht das Bild und läßt einen wichtigen Grund für die Sauerstofftheorie entfallen.

¹ L. c.

Wir kommen zum zweiten Teil der Kurve.

Bei einer Stromstärke von 27.5 AA/cm^2 bemerkt man im zeitlichen Verlauf ein zunächst sehr langsames Absinken der Stromstärke unter ganz schwachem Anwachsen von ϵ_h , wie dies auch bei den Versuchen mit Eisen zu bemerken war. Zum Schluß geht das Absinken von i und das Ansteigen von ϵ_h schneller vorwärts; nach zirka 20 Minuten (bei dem angestellten Versuch 1182 Sekunden) tritt ein rapides Absinken auf 3 MA und Steigen von ϵ_h auf 1.15 Volt ein. Das Nickel geht hier ebenfalls noch in Lösung. Der Vorgang ist also analog dem beim Eisen beobachteten, so daß die Nickelelektrode sich mit einer Schicht von festem Salz umkleidet,

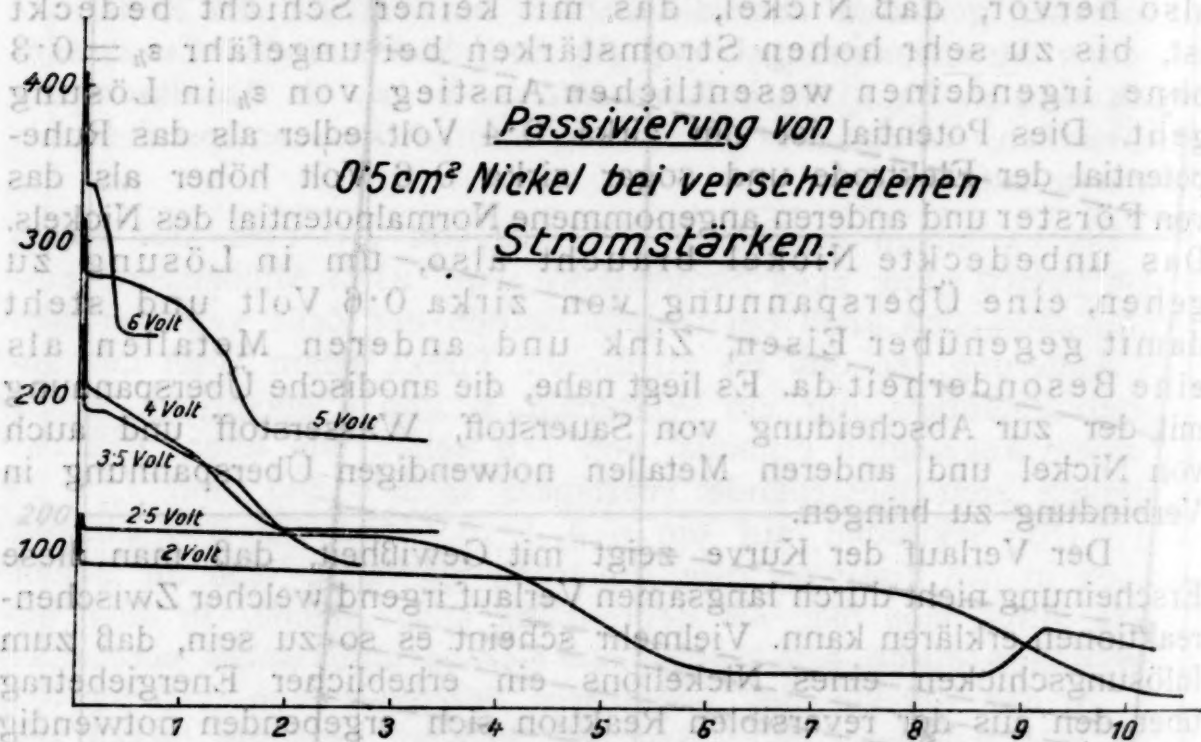


Fig. 2.

welche die freie Oberfläche immer mehr verkleinert und dadurch einen größeren Widerstand des Systems, der sich bei der Messung mit der Kapillare als Spannungserhöhung geltend macht, hervorbringt. Genau wie beim Eisen geht der Abfall erst langsam und zum Schluß sehr schnell vor sich (vgl. Fig. 2, auf der einige Kurven aufgetragen sind). Am Endpunkt $\epsilon_h = 1.155$ $i = 3 \text{ MA}$ geht die Elektrode dann im Gegensatz zum Eisen noch in Lösung. Hier beginnt der Kurvenzweig CC' von welchem auch nur ein kurzes Stück stabil ist bis zum Punkt B 1.55 Volt. Auf diesem Teil der Kurve geht die Nickelelektrode noch zweiwertig in Lösung, das Verhalten entspricht demjenigen, das Förster als »mechanische Passivität« bezeichnet. Durch die Salzsäure ist die effektive Stromdichte stark gesteigert, aber noch nicht so weit, daß die »kritische passivierende Stromdichte«, welche die Umwandlung des aktiven Metalls in das passive bewirken kann,

erreicht wurde. Es ist dies der Zustand, den Rothmund¹ und seine Mitarbeiter sowohl beim Nickel als auch beim Zinn durch Bestimmung der in Lösung gehenden Menge festgestellt haben.

Die kürzlich publizierten Resultate von Rothmund in salzsaurer Lösung lassen sich hierdurch leicht erklären. Die Nickel-elektroden, welche hier bei scheinbar erhöhtem Potential zweiwertig in Lösung gehen, befanden sich in dem hier charakterisierten Zustand, daß die Elektrode von einer Salzsicht bedeckt war, welche durch Ohm'schen Widerstand eine Potentialerhöhung vor-täuschten.

Noch anders wird das Bild, wenn man das angelegte Potential noch etwas erhöht. Bei diesem angelegten Potential von 2·5 Volt schnellte i_h nach 189 Sekunden auf 1·65 hinauf, die Stromstärke geht von 57 MA auf zirka 15 zurück und gleichzeitig sieht man, daß sich Sauerstoffbläschen an der Elektrode entwickeln. Die Elektrode ist passiv geworden. Nun löst sich, da ja Ni-Ionen nicht nachgeliefert werden, die Schicht auf; es treten, wie beim Eisen, Lokalströme von den freigewordenen Stellen, die mit überkritischer Stromstärke in Lösung gehen, nach den passiv gewordenen auf; da aber die Auflösung verhältnismäßig schnell vor sich geht, bleibt die überkritische Stromstärke nicht erhalten, die Elektrode fällt, noch ziemlich stark mit Salz bedeckt, in den aktiven Zustand zurück, die Sauerstoffentwicklung hört auf und die Stromstärke steigt auf zirka 18 MA, sofort wächst die Schicht dann wieder zu und es treten ziemlich regelmäßige Pulsationen zwischen den beiden Zuständen ein. Das scheinbare Potential bei der unteren Grenze der Pulsation konnte wegen der Schnelligkeit der Änderungen nicht bestimmt werden. Die Punkte sind daher, was von der Wahrheit wohl nicht allzuweit entfernt ist, an der der beobachteten Stromstärke der gestrichelt gezeichneten Verbindungslinie entsprechender Stelle zwischen Anfang und Endzustand eingezeichnet. Die so gewonnenen Punkte liegen auf einer Kurve, welche zunächst nach unten abbiegt, aber dann annähernd parallel zu den beiden anderen Kurven verläuft und die Fortsetzung der Kurve *BC* bildet. Sie entsprechen also einem Zustand, in dem das Nickel an der größtenteils mit Salz bedeckten Elektrode zweiwertig in Lösung geht, stellen also nur ein durch die Salzbedeckung bedingtes In-lösunggehen des aktiven Nickels bei sehr hohen Stromdichten dar. Dieser Zustand kann als ein besonderer passiver Zustand dem-nach nicht angesehen werden. Die nunmehr schnell wieder zu-nehmende Salzbedeckung steigert die effektive Stromstärke bis zur passivierenden Stromdichte und das Spiel der Pulsation beginnt damit von neuem.

Übersteigt die Anfangsstromstärke nunmehr 117 MA, so bemerkt man nach dem Anstieg keine Pulsationen mehr. Die durch

¹ A. a. O.

die erhöhte Spannung erreichte Stromdichte bleibt auch beim Auflösen der Salzschrift über dem kritischen Wert und es treten keine merklichen Pulsationen mehr auf. Ob hier nicht trotzdem immer noch geringe Nickelmengen dauernd in Lösung gehen, kann bei dieser Anordnung nicht nachgewiesen werden, ist aber bei der Labilität, die das passive Nickel im Gegensatz zum Eisen zeigt, sehr wahrscheinlich.

Alle diese Punkte liegen auf dem Kurvenzug CC' , welcher der Entwicklung von Sauerstoff an der passiv gewordenen Nickelelektrode entspricht.

Diese drei Kurventeile bieten eine vollständige Klarstellung des anodischen Verhaltens des Nickels und zeigen, daß einmal die Löslichkeit oder Lösungsgeschwindigkeit der Salzschrift beim Nickel größer und der passivierte Zustand des Nickels labiler ist, als beim Eisen. Auch das verhältnismäßig edle Verhalten des Nickels gegen verdünnte Säuren findet in der ersten Kurve seine Erklärung. Sowie Nickel in merklicher Menge in Lösung geht, ist sein Potential edler als das Normalwasserstoffpotential, es wird also nicht imstande sein, Wasserstoff aus verdünnten Säuren bei Zimmertemperatur auszutreiben. Dieses verhältnismäßig edle Verhalten hat aber mit der Passivität des Nickels nichts zu tun, ist vielmehr eine Eigenschaft der aktiven Modifikation des Nickels.

Zeiterscheinung bei der Passivierung des Nickels.

Schon in meiner Arbeit über das Eisen a. a. O. ist ausgeführt, daß die Zeit, welche bei der Passivierung vom Moment des Stromschlusses bis zur vollendeten Passivierung verstreicht, weitgehend von äußeren Umständen abhängt. An einer senkrecht aufgehängten Elektrode ist unter sonst gleichen Umständen die Zeitdauer wesentlich länger, als bei der »geschützten Elektrode«, welche bei den hier beschriebenen Versuchen verwendet wurde.

Da im ersten Fall die an der Grenzfläche sich bildende konzentrierte Lösung sofort abfließt, ist natürlich ein Anwachsen der Konzentration in dieser Grenzfläche auf einen Wert, bei welchem eine Ausscheidung von Nickelsalzen eintritt, sehr verzögert und tritt unter Umständen erst bei wesentlich höheren Stromdichten ein.

Um bei der Nickelelektrode reproduzierbare Werte zu erhalten, wurde analog dem Verfahren beim Eisen, das »Spülen mit anodisch daran entwickeltem Sauerstoff« angewandt. Die Elektrode wurde nach Abfallen eine Minute lang mit 200 MA beladen und so ein kräftiger Sauerstoffstrom daran entwickelt und die Elektrode nach Abstellen des Stromes eine Minute ausruhen gelassen. Auf diese Art sind die Zahlenwerte i der Tabelle 1 erhalten worden, wobei ein Zusammenhang zwischen Bedeckungs- und Passivierungszeit

besteht. Fig. 2 gibt solche Stromzeitkurven, welche mit Hilfe des Oszillographen aufgenommen wurden. Es zeigt sich hier, daß jede Kurve aus drei Stücken besteht, einen sehr raschen Anfangsabfall, welcher der Anfangspolarisation vom Ruhepotential auf der zum Inlösengehen notwendigen Überspannungspotential entspricht, ein langsam logarithmisch abfallender Teil, welcher dem Ansteigen der Konzentration bis zur Erreichung der Sättigungskonzentration in der Lösung entspricht und endlich ein rasch logarithmisch abfallender Teil, welcher der zur Passivierung führenden Bedeckung entspricht.

Kleine Unterschiede in der Zeitdauer zeigten sich, je nachdem frisch poliertes Nickel zur Verwendung kam oder die Elektrode schon einmal benutzt war. Wichtig ist, daß diese zeitlichen Differenzen auf die Einstellung der Potentiale keinen Einfluß hatten.

Für eine genaue theoretische Diskussion der Zeiterscheinung reichen die Resultate nicht aus. Einmal, weil die Apparatur der »geschützten Elektrode« immerhin noch gewisse Fehler besaß, welche in der Zwischenzeit behoben wurden und weil das verwendete Nickel nicht chemisch rein war. Über derartige Untersuchungen, welche zur Zeit im Gang sind, wird demnächst berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Die Passivierung des Nickels in normaler Schwefelsäure ist wie die des Eisens und des Chroms ein ausgesprochenes Zeitphänomen. In geeigneter Apparatur zeigt sich ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Passivierungsdauer und Stromstärke.

2. Die schon früher beobachtete Erscheinung der Anfangspolarisation des Nickels ist eine Eigentümlichkeit des aktiven zweiwertigen in Lösung gehenden Nickels und kann als anodische Überspannung des Nickels bezeichnet werden.

3. Die an einer Nickelelektrode beobachteten zeitlich verschieden zusammengehörigen Werte ε_h und i ergeben, in einem Stromdichtespannungsdiagramm eingetragen, ein vollständiges Bild des Verhaltens einer Nickelanode.

4. In einem kleinen Gebiet zeigt das Nickel Bedeckungspassivität, d. h. es geht bei scheinbar wesentlich gesteigertem Potential immer noch zweiwertig in Lösung.

5. Bei etwas höherer Stromdichte setzt nach Abfallen wirkliche Passivierung, verbunden mit Sauerstoffentwicklung, ein. Der Passivierungszustand ist jedoch nicht stabil, sondern es setzen Pulsationen zwischen passivem und aktivem Zustand ein.

6. Erst bei wesentlich gesteigerter Stromdichte fallen die Pulsationen weg und das Nickel bleibt während des Stromschlusses passiv. B., 35, 993 (1902).

Zur Darstellung des Protocatechualdehyds und des Vanillins.

Von

Norbert Fröschl und Pauline Bomberg.

Aus dem Laboratorium der Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chemische
Industrie.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927.)

Die Methoden von Reimer-Tiemann und von Gattermann zur Synthese aromatischer Oxyaldehyde ermöglichen bekanntlich nicht die Einführung einer Aldehydgruppe in die Metastellung zur Hydroxylgruppe. Im Zusammenhange damit liefern sie bei der Übertragung auf mehrwertige Phenole in gewissen Fällen nur sehr mangelhafte Ausbeuten und versagen besonders bei dem empfindlichen Ortho-Phenolen oft vollständig.

So berichtet Gattermann,¹ daß er nach seinem Blausäureverfahren die Aldehyde des Brenzeatechins nicht erhalten konnte.

Auch der sonst gangbare Weg, die Aldehydgruppe in Phenole mittels des Diphenylformamidins, $\text{CH}:(\text{NC}_6\text{H}_5).\text{NHC}_6\text{H}_5$, einzuführen, führt gerade beim Brenzeatechin nicht zum Ziele.²

Ortho-Dioxyverbindungen, deren eine Hydroxylgruppe veräthert ist, setzen der Umwandlung in den Aldehyd zwar bedeutend weniger Widerstand entgegen, jedoch tritt hier in vielen Fällen die Aldehydgruppe vorwiegend in die meist unerwünschte Orthostellung zum Hydroxyl ein.³ Erst bei neutralen Äthern bildet die Darstellung von Para-Alkoxyaldehyden keine nennenswerten Schwierigkeiten.

Das immerhin unangenehme Arbeiten mit wasserfreier Blausäure bewog O. Dimroth und R. Zoeppritz⁴ eine Synthese der Aldehyde des Resorcins und des Pyrogallols zu versuchen mit Hilfe von Verbindungen, die die präformierte Aldehydgruppe in leicht übertragbarer Form enthalten. Sie bedienten sich hiebei u. a. des Formanilids $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CHO}$ und verwendeten Phosphoroxchlorid als Kondensationsmittel. Den Verlauf der Einwirkung bei ihrer Darstellung des Resorcylaldehyds spiegeln folgende Formeln:

¹ A., 357, 346 (1907).

² J. B. Shoesmith und J. Haldane, Chem. Soc., 125, 2405—2407 (1924).

³ J. B. Shoesmith und J. Haldane, l. c.

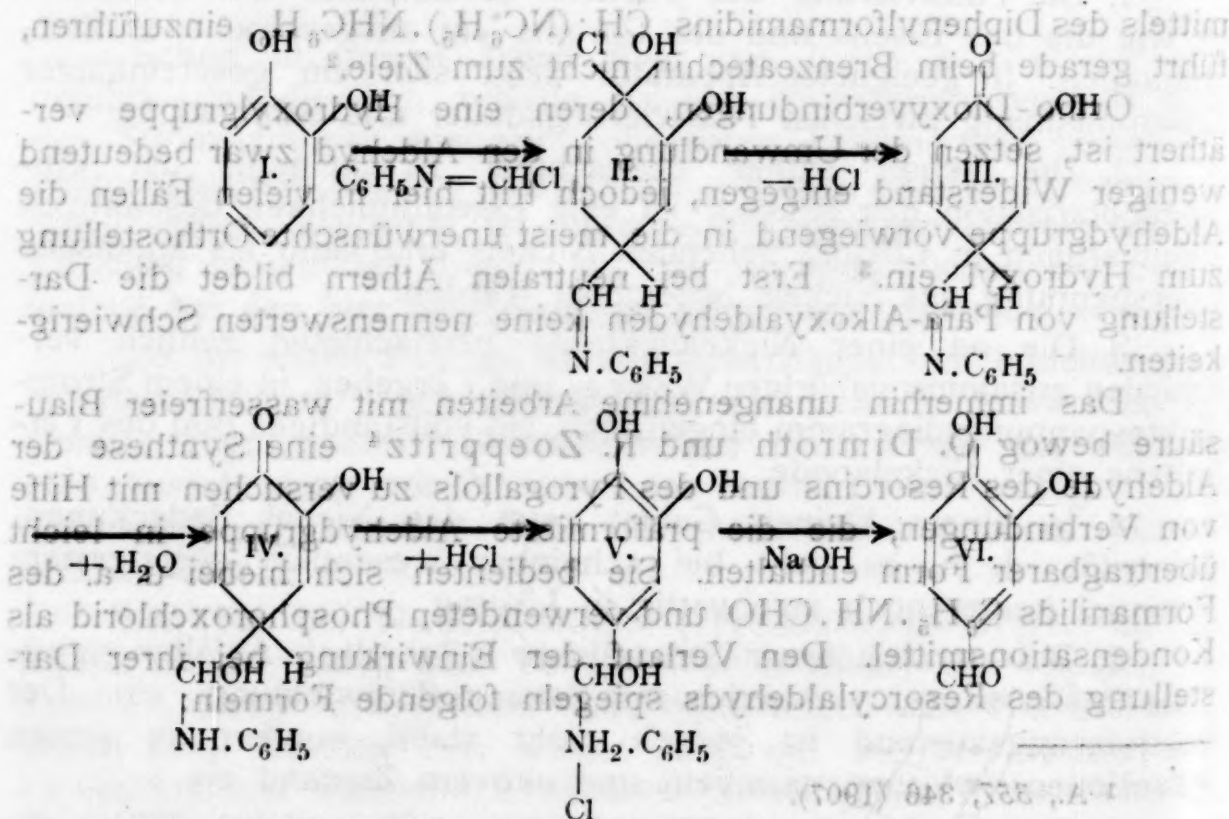
⁴ B., 35, 993 (1902).

1. $3 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CHO} + \text{POCl}_3 \rightarrow 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{CHCl} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{CHCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$
3. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CHO}$

Das hypothetische Zwischenprodukt $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{CHCl}$ kann analog dem bei der Gattermann'schen Synthese angenommenen Salzsäureadditionsprodukt der Blausäure $\text{H} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{C} = \text{NH}$ als Salzsäureanlagerungsverbindung des Phenylisocyanids aufgefaßt werden. Beim Aufarbeiten der Reaktionsmasse addiert es Wasser und HCl und geht in das sehr beständige Resorcyaldehydanilinchlorhydrat über, das erst bei längerem Kochen mit Laugen nach Gleichung 3 zerfällt.

Da der Anwendungsbereich der Dimroth'schen Methodik aller Wahrscheinlichkeit nach ein sehr großer sein mußte und da in der Folgezeit weder von ihm noch von anderen über die Ausdehnung seiner Versuche auf andere Polyoxyaldehyde berichtet wurde, versuchten wir, die Arbeiten in dieser Richtung zu ergänzen.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir in dem einen Falle Brenzcatechin, im anderen Guajacol. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß z. B. an das Brenzcatechin zuerst das Salzsäureadditionsprodukt des Formanilids in 1.4-Stellung angelagert wird (II). Dieser Körper könnte sich dann, wie bei den Dimroth'schen Versuchen, unter Salzsäureaddition in ein stabiles Zwischenprodukt (V) umlagern, das weiterhin unter Abspaltung des Aldehyds zerlegt wird (VI).



1 In der ersten Reaktionsgleichung nimmt Dimroth versehentlich die Bildung eines Moleküls H_2O an.

Für die chinoide Formulierung der Zwischenstufen würde auch die sofort bei Beginn der Reaktion auftretende intensive Färbung des Gemisches sprechen.

Merkwürdigerweise konnten wir bei Anwendung von Äther, Benzol oder Xylol als Lösungsmittel kein Kondensationsprodukt mit phenolischer Komponente, sondern nur die Entstehung von Anilinchlorhydrat nachweisen. Die Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und Formanilid verläuft sicherlich nur zu sehr geringen Teilen in der gewünschten Richtung. Abgesehen von anderen unbekannten Einflüssen wird nun wahrscheinlicherweise bei Anwesenheit von Lösungsmitteln das Temperaturoptimum für die Bildung von II nicht erreicht, so daß sich unter Zersetzung des an sich nicht stabilen $C_6H_5N=CHCl$ nur Anilinchlorhydrat bildet. Auch bei Mitverwendung anderer Kondensationsmittel, wie $AlCl_3$, erhielten wir negative Resultate.

Unsere Versuche, Zwischenstufen der Reaktion abzufangen, waren schon von vornherein durch die Unmöglichkeit, ein Lösungsmittel anzuwenden, sehr erschwert. Es gelang uns auch nicht, aus dem bei Abwesenheit von Lösungsmitteln teilweise durch Überhitzung stark verharztem Kondensationsprodukte Vorstufen des Aldehyds zu erhalten.

Obwohl die Ausbeuten (zirka 5%) wegen des Eintretens von Nebenreaktionen wenig ertragreich sind — zum Teile dürfte auch die nicht zu umgehende alkalische Aufarbeitung daran Schuld tragen —, so dürfte sich der von uns gezeigte Weg dennoch als für die Darstellung des sonst schwer zugänglichen Protocatechualdehyds nützlich erweisen.

Experimentelles.

Zur Darstellung des Formanilids.

Bei der Herstellung des zu unseren Versuchen benötigten Formanilids nach Wallach¹ erhielten wir trotz genauer Einhaltung der von diesem Autor gegebenen Vorschrift fast kein Formanilid, sondern in der Hauptmenge einen Körper, der im Gegensatze zum Formanilid in Alkohol schwer löslich war. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol und Xylol resultierten feine weiße Nadeln, meist sternförmig angeordnet, vom Fp. = 137°. Schmelzpunkt und physikalische Eigenschaften deuteten auf eine Identität der Substanz mit Diphenylmethenylamidin (Diphenylformamidin) hin —

$CH : (NC_6H_5) \cdot NHC_6H_5$ —, was auch durch die Stickstoffbestimmung bestätigt wurde.

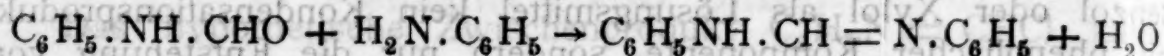
4.221 mg gaben 0.539 cm^3 N; $b = 734$ mm, $t = 24^\circ$.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$: N 14.270%;

gef.: N 14.180%.

¹ B 16, 145 (1883).

Es ist anzunehmen, daß bei der angewandten Temperatur ($\sim 220^\circ$) bereits eine teilweise Rückzersetzung des Formanilids eintrat und das gebildete Anilin sich mit unverändertem Formanilid nach folgendem Schema umsetzte:



Auf Grund der gemachten Erfahrungen wurde das Verfahren nunmehr in der Weise abgeändert, daß das Erhitzen nur bis 190° fortgesetzt wurde, wobei ausschließlich Formanilid resultierte, das sich durch Lösen in Xylol und Zusatz von Ligroin bis zur Trübung leicht reinigen ließ.

Ein anderer Teil des Formanilids wurde nach einer von A. F. Holleman und J. C. Hartwig¹ gegebenen Methode erhalten.

Protocatechualdehyd.

22 g Brenzcatechin und 24.2 g Formanilid (je $\frac{1}{5}$ Mol), beide über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, wurden in einem Kolben unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbade geschmolzen. Dem auch nach dem Abkühlen flüssig gebliebenen Gemische wurden 10.2 g frisch destillierten Phosphoroxychlorids zugesetzt und hierauf der Kolben mit Steigrohr und Chlorcalciumrohr verschlossen. Bei der sofort beginnenden Reaktion erwärmte sich das Gemisch und färbte sich rasch unter Einsetzen einer lebhaften Chlorwasserstoffentwicklung. Nach 12stündigem Stehen ist der Kolbeninhalt zu einer schwarzen, harzigen Masse erstarrt. Zwecks Zersetzung des Kondensationsproduktes wurde nun 3prozentige Natronlauge bis zur bleibend alkalischen Reaktion zugefügt und am Rückflußkühler etwa eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das ölig abgeschiedene Anilin wurde mit Wasserdampf abgetrieben, bis das Destillat keine Anilinreaktion gab, was ungefähr zwei Stunden beanspruchte. Die im Kolben zurückgebliebene tiefrote Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dunkles Öl, das in der Glocke über Chlorcalcium bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte, in der unter dem Mikroskope deutlich zwei verschiedene Krystallformen, Blätter und Nadeln, unterschieden werden konnten. Zur Trennung des nicht umgesetzten Brenzcatechins vom entstandenen Protocatechualdehyd wurde das Reaktionsprodukt einigemal mit Benzol in der Kälte behandelt; in der benzolischen Lösung fand sich unverändertes Brenzkatechin. Der gelbe, in Benzol unlösliche Rückstand wurde unter Zusatz von Tierkohle wiederholt aus Wasser, aus einer Mischung von Essigester und Toluol und schließlich aus reinem Toluol umkrystallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt bis 153° erhöhte. Die Krystallnadeln waren noch schwach gelb gefärbt; die Darstellung

¹ B., 44, 715 (1911).

eines farblosen Protocatechualdehyds ist infolge seiner Empfindlichkeit gegen oxydierende Einflüsse fast unmöglich.

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisierten, im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

3.616 mg lieferten 8.022 mg CO_2 und 1.442 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$: C 60.87%, H 4.35%;

gef.: C 60.51%, H 4.46%.

Protocatechualdehydphenylhydrazon.

Zur Identifizierung des Aldehyds wurde eine geringe Menge desselben in Alkohol gelöst, die Lösung mit einem Überschuß an Phenylhydrazin versetzt und nach längerem Stehen mit Wasser gefüllt. Es schied sich eine weiße Substanz von undeutlich krystallinischer Struktur ab, die bei 90° schmolz. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser ging sie in gelbe, metallisch glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 174 bis 175° über. Dasselbe Produkt erhielten wir bei der Darstellung des Phenylhydrazons in essigsaurer Lösung. (Über diese für den Protocatechualdehyd charakteristische Erscheinung, die auf eine durch den doppelt gebundenen Stickstoff bedingte Stereoisomerie zurückzuführen ist, wurde bereits ausführlich von Wegscheider¹ berichtet.)

4.561 mg des Phenylhydrazons ergaben 0.493 cm³ N; $b = 729$ mm, $t = 19^\circ$.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$: N 12.22%;

gef.: N 12.12%.

Vanillin.

Es wurde analog der vorher beschriebenen Darstellungsweise des Protocatechualdehyds vorgegangen. Nach Entfernung des Anilins wurde wieder das Reaktionsprodukt aus der angesäuerten Lösung mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde sodann eingeeengt und mehrmals mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung* ausgeschüttelt. Da bekanntlich die Bisulfitverbindung des Vanillins in Wasser sehr leicht löslich ist, wurde die Zersetzung mittels Schwefelsäure in der Lösung vorgenommen. Das aus dieser mit Äther ausgeschüttelte Vanillin wurde nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin in Büscheln von farblosen, schön ausgebildeten Prismen erhalten und durch folgende charakteristische Reaktionen identifiziert:

1. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt.²

2. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure liefert mit α -Naphthol eine blaurote Färbung.³

3.10 mg des Präparats ergaben 7.175 mg CO_2 und 1.550 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$: C 63.14%, H 5.30%;

gef.: C 63.28%, H 5.59%.

¹ Wegscheider, M., 3, 792 (1882), 14, 383 (1893).

² Tiemann und Koppe, B., 14, 2024 (1881).

³ Welmans, C., 1898, II., 830.

[illegible]

Über zwei sterinähnliche Körper aus *Asclepias syriaca* II

Von

Leopold Schmid und Ernst Ludwig

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1927)

In dieser Zeitschrift, Bd. 47, p. 407, berichteten Schmid und Stöhr über den unverseifbaren Bestandteil aus *Asclepias Syriaca*, den seinerzeit Klein und Pirschle (Biochemische Zeitschrift, Bd. 143, p. 457) aus den Blättern jener Pflanze das erstemal rein dargestellt hatten. In genannter Arbeit, M. 47, p. 407 konnte gezeigt werden, daß dieser sterinartige Bestandteil, der aus dem Petrolätherextrakt isoliert worden war, ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern vorstellt, da es ja gelang, die beiden Komponenten durch Darstellung von bromierten Acetaten zu trennen. Aus den Analysenergebnissen der Bromkörper wurden unter Vorbehalt die Formeln $C_{33}H_{53}BrO_2$ und $C_{47}H_{75}BrO_3$ aufgestellt, denen Alkohole von der Formel $C_{31}H_{52}O$ und $C_{45}H_{74}O_2$ entsprechen würden. Es gelang damals nicht, die bromfreien Körper darzustellen, um die entbromten Körper mit dem Ausgangsmaterial vergleichen zu können. Infolge Materialmangels konnte auch ein anderes Trennungungsverfahren nicht angewandt werden, wodurch es möglich gewesen wäre, auch die Bromkörper auf andere Weise darzustellen. Es wurden daher diese Formeln mit jenem Vorbehalt mitgeteilt, der notwendig war, solange nicht gezeigt werden konnte, daß während der Bromierung keine weitere destruktive Einwirkung auf das Molekül stattgefunden hat als der bloße Vorgang einer Substitution, und solange aus den Bromkörpern nicht wieder unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden kann. Diese Bedingung muß naturgemäß erfüllt sein. Denn wenn auch bei den typischen Sterinen, Sitosterin, Cholesterin, Stigmasterin in völlig einwandfreier Weise der Beweis erbracht wurde, daß bei der Bromierung der entsprechenden Ester und nach der Entfernung des Broms keine Veränderung der Moleküle stattgefunden hat, so konnte das Verhalten dieser Sterine bei der Bromierung nicht ohne Bedenken auf das Asklepiassterin übertragen werden, da die Asklepiasacetate bei der Bromierung nicht in Di-, beziehungsweise Tetra-bromester übergehen, sondern laut Analysenergebnissen als Monobromkörper anzusprechen waren. Schließlich liegt ein Befund von Rollett am β -Amyrin vor (M. 45, p. 519), der besagt, daß dieses bei der Bromierung zum Teil zersetzt oder mit einer größeren Menge von Nebenprodukten verunreinigt ist. Da infolge Materialmangels ein weiteres Trennungungsverfahren für die Asklepiassterine nicht zur

Anwendung zu bringen war, so konnte dieser Frage nicht nähergetreten werden, und die Formeln sind somit vorbehaltlich aufgestellt worden. Nachdem wir uns inzwischen neuerlich Material beschaffen konnten, welches in der Agramer Gegend in Kroatien gesammelt worden war, so sind wir erst jetzt in der Lage, über ein anderes Trennungungsverfahren, wie es für die Asklepiassterine zur Anwendung kam, zu berichten.

Da, wie aus der Bildung von Monobromkörpern ersichtlich war, unser Körper näher den Amyrinen als den typischen Sterinen, Sitosterin, Cholesterin usw., steht, so lag es für uns nahe, zur Trennung des Gemenges jenen Weg zu betreten, wie er zur Zerlegung des Amyringemenges in α - und β -Amyrin bereits mit Erfolg in Anwendung gebracht wurde. Als gangbarer Weg zur Trennung der beiden Komponenten schien uns der über die Benzoate, der in mehreren Arbeiten von Zinke und Rollett ausgearbeitet wurde. Es gelingt nämlich, das Amyrin, welches ja als Gemenge von α - und β -Amyrin in der Natur vorkommt, über die Benzoate oder über die Formiate in die entsprechenden α - und β -Produkte zu zerlegen.

Das Ausgangsmaterial beschafften wir uns durch Extraktion von ganz trockenen Blättern der *Asclepias syriaca* mit Petroläther. Die Extrakte wurden, wie l. c. beschrieben, zur Entfernung von Begleitstoffen mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Durch Eingießen in wässerigen Alkohol wurde das Produkt ausgefällt, das schließlich, nach oft wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther, Aceton und Alkohol, den F. P. von 176·5 (korr.) zeigt. Dieses wurde nun durch Behandeln mit Benzoessäureanhydrid in den entsprechenden Benzoesäureester übergeführt. Durch sehr häufig wiederholtes Umkrystallisieren konnte aus dem Benzoatgemisch, das einen unscharfen Schmelzpunkt von 178 bis 179° zeigte, tatsächlich eine Substanz herausfraktioniert werden, die einen F. P. von 230/231 (korr.) hatte, der auch nach dem Umkrystallisieren sich nicht mehr änderte. Um nun unser Produkt vom F. P. 230/231 (korr.) mit dem β -Amyrinbenzoat vergleichen zu können, bereiteten wir uns aus Resina-Elemi Ph. A. VIII.-Amyrin, aus welchem wir nach der Benzoylierung das β -Amyrinbenzoat herausfraktionieren konnten. Es zeigte sich dabei, daß unser Benzoat mit dem β -Amyrinbenzoat nicht nur den gleichen F. P. von 230/231 hat, sondern es gibt auch im Mischschmelzpunkt keine Depression. Da jedoch aus der Tatsache des gleichen Schmelzpunktes und Mischschmelzpunktes an einem Präparat bei den Sterinen keine allzugroße Schlußfolgerung ratsam ist, wie z. B. Stigmasterinbromacetat und Brassicasterinbromacetat zeigen, so waren wir vor die Aufgabe gestellt, eine Reihe von Derivaten zu bereiten, um nach dem Vergleich mit den entsprechenden β -Amyrinpräparaten über ihre Gleichheit oder Verschiedenheit eine Entscheidung treffen zu können. Es wurde also unser β -Benzoat vom Schmelzpunkt 230/231 (korr.) durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge in den entsprechenden Alkohol verwandelt, der einen F. P. von 199·5 bis 200° (korr.) aufwies. Dieselbe Operation führten wir am β -Amyrinbenzoat

durch. Auch dieses zeigte den F. P. 198 und gab beim Mischschmelzpunkt mit unserm Alkohol keine Depression. Aus diesen Alkoholen wurde schließlich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetat vom F. P. 238/239 (korr.) hergestellt, und ferner durch Behandlung mit wasserfreier Ameisensäure ein Formiat vom F. P. 238/239 (korr.) bereitet. Die Schmelzpunkte stimmen mit denen der entsprechenden β -Amyrinprodukte überein. Unsere Ester gaben mit den analogen β -Amyrinestern, die in gleicher Weise bereitet wurden, keine Depression. Auch die Analysen ergaben Werte, die mit den Amyrinderivaten in Einklang zu bringen waren. Wir glauben also mit Sicherheit behaupten zu dürfen, daß die eine Komponente des Asklepiassterins identisch ist mit dem β -Amyrin, da sich unsere Beobachtungen hinsichtlich der Eigenschaften unseres Körpers völlig mit den Angaben und Beobachtungen am β -Amyrin decken.

Nachdem sich die eine Komponente als β -Amyrin erwiesen hatte, war es sehr naheliegend, das restliche Produkt auf das α -Amyrin zu untersuchen. Das α -Produkt durch Umkrystallisieren anzureichern und auf einen konstanten Schmelzpunkt zu bringen, schien für unsere Zwecke nicht vorteilhaft, da aus den Mischkrystallen, in denen α - und β -Amyrinbenzoat miteinander auftreten, das α -Produkt erst nach so häufigem Umkrystallisieren rein zu erhalten wäre, daß unser bescheidener Materialvorrat dazu kaum oder nur schwer ausgereicht hätte. α -Bromamyrin in sehr guter Ausbeute und von höchstem Reinheitsgrad darzustellen, gelingt aber sehr gut nach einer schon von Vesterberg gewiesenen und von Zinke und Rollett mit Erfolg ausgearbeiteten Methode durch Bromieren der Mutterlauge des Amyrinbenzoatgemisches nach Abtrennung des β -Amyrinbenzoates. Während das β -Benzoat bei der Bromierung tiefergehend verändert wird, ist wiederholt gezeigt worden, daß beim α -Amyrinbenzoat außer der Substitution bei der Bromierung keine andere Veränderung stattfindet. Wir benützten also diesen Weg, um die zweite Komponente in Form krystallinischer Produkte fassen zu können. Die Mutterlauge des β -Amyrinbenzoates wurde durch Einengen des Essigesters zum Krystallisieren gebracht. Dieses nun vorliegende Benzoat wurde in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom, das in Eisessig gelöst war, versetzt. Bald nach Zusetzen des Broms begann eine prächtige, krystalline Ausscheidung. Gleichzeitig war Entwicklung von Bromwasserstoff festzustellen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte dieser Körper den F. P. 239 (korr.). Wir bereiteten uns nun auch aus Resina Elemi das α -Bromamyrinbenzoat und fanden an ihm den gleichen F. P. 239 (korr.). Zinke hat zwar den F. P. des α -Bromamyrinbenzoates mit 229° (unkorr.) angegeben. Nach einer mündlichen Mitteilung von Herrn Dr. Brunner liegt der Schmelzpunkt aber bei 239° (korr.), wie auch wir fanden. Auch der Mischschmelzpunkt beider ergab keine Erniedrigung. Aus den gleichen wie bei β -Asklepiasbenzoat angeführten Gründen, bereiteten wir uns nun auch vom α -Produkt mehrere Abkömmlinge, um durch Vergleich ihre Identität mit α -Amyrin erhärten zu können.

Zunächst wurde nach Behandeln mit alkoholischer Kalilauge ein Bromalkohol erhalten, der im Schmelzpunkt (180° [korr.]), im Mischschmelzpunkt sowie seiner krystallographischen Untersuchung zufolge mit α -Br-Amyrin völlig identisch ist. Dieser Alkohol gab beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetat, das sich ebenfalls beim Vergleich mit α -Bromamyrinacetat im F. P. (263° [korr.]) sowie Mischschmelzpunkt gleich verhielt. Das Bromacetat weist auch den gleichen F. P. auf, den wir in unserer ersten Arbeit für das Bromacetat der Komponente I angaben. Das ist auch verständlich, weil die Komponente mit α -Bromamyrin identisch ist und bei der Bromierung zum Unterschied vom β -Produkt keine tiefergehende Veränderung erleidet als eben die Aufnahme von einem Atom Brom. Was den zweiten Körper betrifft, so haben wir durch diese Arbeit den Beweis erbracht, daß er mit β -Amyrin identisch ist. Denn es ist nicht anzunehmen, daß während der Benzoylierung eine wesentliche Veränderung des Moleküls stattgefunden hat. Weiters können wir sagen, daß der in unserer früheren Arbeit beschriebene Körper II, der durch Bromierung des Acetatgemisches erhalten worden war, ein Zersetzungsprodukt des β -Amyrins darstellte, was ja mit dem Befund von Rollett in Einklang steht, der am Amyrin die Beobachtung machte, daß sich β -Amyrin bei der Bromierung unter diesen Bedingungen zersetzt.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung des Ausgangsmaterials.

Unser Ausgangsmaterial wurde aus den getrockneten Blättern der *Asclepias syriaca* durch Extrahieren mit Petroläther gewonnen. Von diesem befreit, wurde das auf diese Weise erhaltene, noch durch Harze und Fette verunreinigte Produkt 24 Stunden mit zehnprozentiger alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, wodurch die Fette verseift wurden, sodann noch heiß von ihnen und den harzigen Bestandteilen abfiltriert. Zur heißen Lösung wurde heißer 50prozentiger wässriger Alkohol gegossen, bis das Rohprodukt sich vollständig abschied. Dieser Vorgang, Verseifen, Abfiltrieren und Eintragen in wasserhältigen Alkohol, wurde dreimal wiederholt. Das so vollständig von Harzen und Fetten befreite Produkt wurde abwechselnd aus Petroläther, Aceton und Alkohol, zum Schluß nur mehr aus Alkohol, bis zum Schmelzpunkt 176.5° (korr.) umkrystallisiert. Während es aus Wasser amorph ausfiel, krystallisierte es aus Alkohol in schönen Nadelbüscheln aus.

Benzoylierung des Asklepiasgemenges.

Wie schon erwähnt, gingen wir nun daran, zu versuchen, ob sich unser Körper gleich dem Amyrin auf dem Wege über das

Benzoat in zwei Komponenten zerlegen ließe. Wir verwendeten zur Benzoylierung des Gemenges auf 5 Gewichtsteile Asclepias 3 Gewichtsteile Benzoessäureanhydrid. Dieses Gemenge wurde in einem mit Uhrglas bedeckten Kolben 5 Stunden am Ölbad bei 160° gehalten. Aus dem Bade herausgenommen, erstarrt das goldgelbe Öl sofort. Es wurde zweimal mit wenig Alkohol ausgekocht, um es von dem überschüssigen, nicht in Reaktion getretenen Benzoessäureanhydrid zu befreien.

Trennung des Benzoatgemisches und Gewinnung des β -Asclepiasbenzoates.

Wir versuchten nun, durch abwechselndes, sehr häufiges Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol und Essigester das Mischbenzoat in α - und β -Benzoat zu trennen. Dazu war es notwendig, den Körper außergewöhnlich oft umzukrystallisieren. Es gelang aber auf diese Weise bloß, das β -Asclepiasbenzoat, das in den genannten Lösungsmitteln schwerer löslich ist, rein zu erhalten. Es wies einen konstanten Schmelzpunkt von 231° (korr.) auf. Wie wir zu jedem Asclepiasderivat den entsprechenden Amyrinkörper zu Vergleichszwecken darstellten, so bereiteten wir uns auch im vorliegenden Falle aus Resina Elemi nach der gleichen Trennungsmethode β -Amyrinbenzoat, das den gleichen F. P. $230/231^{\circ}$ (korr.) zeigte. Auch der Mischschmelzpunkt gab keine Depression, der Mischkörper schmolz scharf innerhalb eines Grades bei 231° (korr.). Auch die Analysen stimmten überein.

Für Amyrin berechnete Werte: C 83.70 %, H 10.26 %.

Für Asclepias gefundene Werte: C 83.59 %, H 10.07 %.

α -Brombenzoat.

Die Mutterlauge des β -Benzoates, die zum großen Teile α -Benzoat enthält, das freilich nicht leicht vollständig rein erhalten werden kann, bromierten wir, um zu einem reinen α -Derivate zu gelangen, auf folgende Weise. Wir lösten 4 g der Fraktion vom F. P. $184-189^{\circ}$ in 280 cm^3 heißem Eisessig auf und ließen die Lösung auf Zimmertemperatur abkühlen. Sodann trugen wir einen Überschuß von zehnprozentiger Bromeisessiglösung ein. Wir verschlossen den Kolben mit einem Chlorkalziumrohr und saugten am anderen Tage die weißen Nadeln des Brom- α -Asclepiasbenzoates ab. Der Niederschlag wurde zuerst mit Eisessig und dann bis zum Verschwinden des Eisessiggeruches mit Wasser gewaschen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz scharf bei 239° (korr.). Auch das von uns hergestellte Brom- α -Amyrinbenzoat hatte den gleichen Schmelzpunkt. Der Mischschmelzpunkt aus beiden lag bei 238.5° (korr.).

Berechnete Werte: C 72.87 %, H 8.76 %, Br 13.11 %.

Gefundene Werte: C 72.63 %, H 8.62 %, Br 12.98 %.

β -Asklepiasalkohol.

Unsere nächste Aufgabe war nun, das β -Asklepiasbenzoat zu verseifen. Wir kochten 0·8 g reines β -Asklepiasbenzoat vom F. P. 231° (korr.) mit 160 cm³ zehnpromzentiger alkoholischer Kalilauge 4 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbade. Gießt man dann in die heiße Lösung Wasser, bis die Lösung eine schwache Trübung aufweist, so fällt der β -Asklepiasalkohol in schönen Nadeln aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, wobei man zum Auskrystallisieren stets etwas Wasser hineingießt, erhält man einen β -Asklepiasalkohol vom F. P. 199·5–200° (korr.), während das Amyrin bei 198° (korr.) schmilzt. Ein Gemisch beider schmolz bei 199° (korr.).

Berechnete Werte: C 84·43 %, H 11·82 %.

Gefundene Werte: C 84·37 %, H 11·68 %.

Brom- α -Asklepiasalkohol.

Auch das Brom- α -Asklepiasbenzoat verseiften wir, um zum Alkohol zu gelangen. Wir kochten 1 g Brom- α -Asklepiasbenzoat mit 100 cm³ fünfprozentiger methylalkoholischer Kalilauge, bis sich alles gelöst hatte, und fügten dann zur heißen Lösung etwas Wasser dazu. Nach 24 Stunden saugten wir die schönen Nadeln ab und krystallisierten sie aus Alkohol um, wobei wir zum Ausfällen aus der Lösung stets wenig Wasser dazugaben. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 180° (korr.), der Vergleichskörper, das Brom- α -Amyrin, schmolz bei 180/181° (korr.), und der Mischschmelzpunkt aus beiden Substanzen war 179° (korr.).

Berechnete Werte: C 71·25 %, H 9·77 %.

Gefundene Werte: C 71·00 %, H 9·59 %.

Brom- α -Asklepiasacetat.

Der Brom- α -Asklepiasalkohol wurde in der üblichen Weise mittels Essigsäureanhydrid in das Brom- α -Asklepiasacetat übergeführt. Aus Alkohol umkrystallisiert schmolz es bei 263° (korr.). Unser Vergleichs-Br- α -Amyrinacetat zeigte einen F. P. 265° (korr.). Beide Substanzen hatten einen Mischschmelzpunkt von 262° (korr.).

Berechnete Werte: C 70·17 %, H 9·39 %, Br 14·60 %.

Gefundene Werte: C 70·34 %, H 9·41 %, Br 14·34 %.

 β -Asklepiasacetat.

Um das β -Asklepiasacetat zu erhalten, lösten wir 0·1 g reinsten β -Asklepiasalkohol in 8 cm³ Essigsäureanhydrid und kochten 2 Stunden am Rückflußkühler. Beim Stehenlassen krystallisiert das Acetat langsam aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es konstant bei 238 bis 239° (korr.). Das Amyrinacetat, das wir uns zum Vergleich hergestellt hatten, wurde ebenfalls erst

bei 239° (korr.) klar, nachdem es bei 230° angefangen hatte, weich zu werden. Der Mischschmelzpunkt ist 238 bis 239° (korr.).

Berechnete Werte:

C 81·98 %,

H 11·19 %.

Gefundene Werte:

C 81·76 %,

H 10·87 %.

β -Asklepiasformiat.

Da uns noch 0·1 g β -Asklepiasalkohol zur Verfügung stand, stellten wir noch das Formiat dar. Wir kochten den Alkohol mit 10 g wasserfreier Kahlbaum'scher Ameisensäure 2 Stunden am Rückflußkühler, wobei es sich gleich dem β -Amyrin nicht löst, sondern direkt ins Formiat übergeht. Die Farbe der Mutterlauge schlägt dabei allmählich von Farblos über Rosa in Violett um, während das Formiat selbst weiß ist. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und hatte aus Alkohol umkrystallisiert einen F. P. von 238 bis 239° (korr.), das β -Amyrinformiat klärte sich bei 240° (korr.), und ein Gemisch beider bei 239° (korr.).

Zur Gewinnung größerer Mengen dieser Verbindung scheint aber diese Art der Darstellung nicht geeignet zu sein. Da durch die Untersuchungen Zink's¹ und seiner Mitarbeiter Halogenperylene leicht zugänglich sind, versuchte ich von diesen ausgehend, durch Ersatz der Halogene zu Perylenitriden zu gelangen. Die Behandlung von 3,9-Dichlor-, beziehungsweise Dibromperylen mit Kaliumcyanid unter verschiedenen Bedingungen führte zu keinem Ergebnis; hingegen ließen sich die Halogene mit Hilfe von Cuprocyanid verhältnismäßig leicht durch die Cyangruppen ersetzen. Die Reaktion gelingt bei Anwendung von Dibromperylen (I) schon durch Behandeln mit Cuprocyanid in kochendem Chinolin, schwieriger reagiert das 3,9-Dichlorperylen, jedoch gelingt auch hier der Ersatz der Chloratome durch Schmelzen des Dichlorperylens (II) mit Cuprocyanid.

Das auf diesem Wege erhaltene Perylen-3,9-Dinitrid (III) läßt sich durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Chinolin in schönen braunroten spießigen Nadeln erhalten.

Zur Verseifung benutzte ich die von Weitzenböck und Beer² für die Gewinnung der 3,10-Perylendicarbonsäure angegebene Vorschrift. Die von mir auf diese Art dargestellte Perylen-3,9-dicarbonsäure (IV) krystallisiert in roten Nadelchen, die Lösungsfarbe

¹ Monatshefte für Chemie, 40, 493, 498 (1919); 43, 125 (1922); 44, 365, 379 (1923); 45, 231 (1924); Ber., 58, 323, 339, 799, 2222, 2286 (1925); 60, 177 (1927).

² Ber., 46, 1994 (1913).

³ Ber., 58, 823, 830 (1925); 60, 177 (1927).

⁴ Ber., 46, 1994 (1913).

bei 238° (korr.) klar, nachdem es bei 230° eingetragenen hatte, weich zu werden. Der Mischschmelzpunkt ist 238 bis 239° (korr.).

Reine: 0.1 g reiner 8-O-Methyl-Asclepiasacetat (korr.) in 10 ml Wasser gelöst. Nach 24 Stunden saugten wir die schönen Nadeln ab und krystallisierten sie aus Alkohol um, wobei wir zum Ausfällen der Lösung stets wenig Wasser dazugaben. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 180° (korr.), der Vergleichskörper, das Brom- α -Amyrin, schmolz bei 180/181° (korr.), und der Mischschmelzpunkt aus beiden Substanzen war 179° (korr.).

Auch das Brom-Asclepiasacetat gelang. Wir kochten 1 g Brom-Asclepiasacetat in 100 ml 100% methylenalkoholischer Kalilauge, bis sich alles gelöst hatte, und fügten dann zur Lösung etwas Wasser hinzu. Nach 24 Stunden saugten wir die schönen Nadeln ab und krystallisierten sie aus Alkohol um, wobei wir zum Ausfällen der Lösung stets wenig Wasser dazugaben. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 180° (korr.), der Vergleichskörper, das Brom- α -Amyrin, schmolz bei 180/181° (korr.), und der Mischschmelzpunkt aus beiden Substanzen war 179° (korr.).

Berechnete Werte:	C 71.25%	H 9.77%
Gefundene Werte:	C 71.50%	H 9.59%

Brom- α -Asclepiasacetat

Der Brom- α -Asclepiasalkohol wurde in der üblichen Weise mittels Essigsäureanhydrid in das Brom- α -Asclepiasacetat übergeführt. Aus Alkohol umkrystallisiert schmolz es bei 263° (korr.). Unser Vergleichs-Br- α -Amyrinacetat zeigte einen F. P. 265° (korr.). Beide Substanzen hatten einen Mischschmelzpunkt von 262° (korr.).

Berechnete Werte:	C 70.17%	H 9.39%	Br 14.60%
Gefundene Werte:	C 70.24%	H 9.41%	Br 14.34%

β -Asclepiasacetat

Um das β -Asclepiasacetat zu erhalten, lösten wir 0.1 g reinsten β -Asclepiasalkohol in 8 ml Essigsäureanhydrid und kochten 2 Stunden am Rückflußkühler. Beim Stehenlassen krystallisierte das Acetat langsam aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es konstant bei 238 bis 239° (korr.). Das Amyrinacetat, das wir uns zum Vergleich hergestellt hatten, wurde ebenfalls erst

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XIII. Mitteilung)

Von

Alfred Pongratz

Aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium des Chemischen Instituts
der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1927)

Durch die Untersuchungen von Zinke¹ und seinen Mitarbeitern sind bereits eine große Zahl von Abkömmlingen des Perylens bekannt geworden. Für synthetische Versuche in der Perylenreihe dürften Perylencarbonsäuren von Interesse sein. Schon Weitzenböck und Seer² haben eine 3,10-Perylendicarbonsäure dargestellt. Der von diesen Autoren eingeschlagene Weg geht vom 4,4'-Dicyan-1,1'-Dinaphthyl aus und führt über das mit Hilfe der Aluminiumchloridbackschmelze gewonnene 3,10-Dicyanperylen zur oben-erwähnten Säure.

Zur Gewinnung größerer Mengen dieser Verbindung scheint mir aber diese Art der Darstellung nicht geeignet zu sein. Da durch die Untersuchungen Zinke's³ und seiner Mitarbeiter Halogenperylene leicht zugänglich sind, versuchte ich von diesen ausgehend, durch Ersatz der Halogene zu Perylennitrilen zu gelangen. Die Behandlung von 3,9-Dichlor-, beziehungsweise Dibromperylen mit Kaliumcyanid unter verschiedenen Bedingungen führte zu keinem Ergebnis; hingegen ließen sich die Halogene mit Hilfe von Cuprocyanid verhältnismäßig leicht durch die Cyangruppen ersetzen. Die Reaktion gelingt bei Anwendung von Dibromperylen (I) schon durch Behandeln mit Cuprocyanid in kochendem Chinolin, schwieriger reagiert das 3,9-Dichlorperylen, jedoch gelingt auch hier der Ersatz der Chloratome durch Schmelzen des Dichlorperylens (II) mit Cuprocyanid.

Das auf diesem Wege erhaltene Perylen-3,9-Dinitril (III) läßt sich durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Chinolin in schönen braunroten spießigen Nadeln erhalten.

Zur Verseifung benutzte ich die von Weitzenböck und Seer⁴ für die Gewinnung der 3,10-Perylendicarbonsäure angegebene Vorschrift. Die von mir auf diese Art dargestellte Perylen-3,9-dicarbonsäure (IV) krystallisiert in roten Nadelchen; die Lösungsfarbe

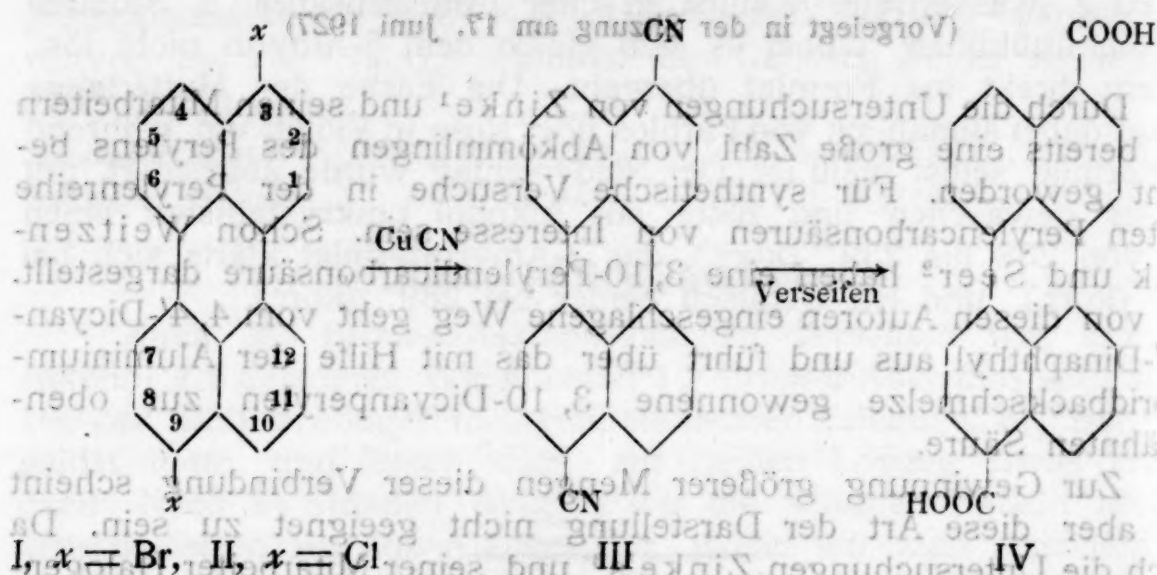
¹ Monatshefte für Chemie, 40, 403, 405 (1919); 43, 125 (1922); 44, 365, 379 (1923); 45, 231 (1924); Ber., 58, 323, 330, 799, 2222, 2386 (1925); 60, 577 (1927).

² Ber., 46, 1994 (1913).

³ Ber., 58, 323, 330 (1925); 60, 577 (1927).

⁴ Ber., 46, 1994 (1913).

in konzentrierter Schwefelsäure ist rot, jene der 3,10-Säure rotviolett. Wenn auch aus der Stellung der Halogenatome im Ausgangsmaterial geschlossen werden kann, daß die Carboxylgruppen meiner Säure in den Stellen 3,9 sitzen, so schien es mir doch wünschenswert, die Verschiedenheit der von mir dargestellten Säure und der von Weitzenböck und Seer gewonnenen zu erweisen. Der Nachweis gelang mit Hilfe des Äthylesters. Aus der Tatsache, daß der Äthylester meiner Säure einen anderen Schmelzpunkt (264 bis 265°) aufweist als der von Weitzenböck und



Seer dargestellte 3,10-Perylendicarbonsäurediäthylester (247 bis 248°), geht wohl mit einiger Sicherheit hervor, daß die beiden Säuren nicht identisch sind. Über weitere Versuche in dieser Richtung werde ich in einer nächsten Mitteilung berichten.

Anhangsweise sind im experimentellen Teil einige neue Acylderivate des Perylens beschrieben, die ich gelegentlich synthetischer Versuche, welche noch nicht abgeschlossen sind, dargestellt habe. Unter diesen Verbindungen ist das 3,9-Di-*o*-Toluylylperylen bemerkenswert, da es die Erscheinung des Dimorphismus zeigt. Es existiert in zwei Formen, einer bei höherer Temperatur beständigen roten, in Nadeln krystallisierenden, und einer bei tieferer Temperatur beständigen gelben, in quadratischen Blättchen krystallisierenden Form.

Beschreibung der Versuche.

3,9-Dinitrilperylen (III).

a) Aus 3,9-Dibromperylen (I).

1 g 3,9-Dibromperylen (Schmelzpunkt 290 bis 291°) wird mit 1 g Cuprocyanid innigst gemengt und die Mischung mit 15 g frisch destilliertem Chinolin 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Schon nach einstündigem Erhitzen scheidet sich aus der Lösung teilweise das schwer lösliche Nitril in Form brauner,

spießiger Krystalle ab. Nach dem Erkalten filtriert man rasch ab, um die Verbindung nicht durch die später auskrystallisierenden Kupfersalze zu verunreinigen. Rohausbeute 0.7 g.

Zur Reinigung krystallisiert man mehrmals aus siedendem Nitrobenzol um. Aus der braunen, grün fluoreszierenden nitrobenzolischen Lösung erhält man die Verbindung in glänzenden braunen Spießen. In Xylol, Eisessig und Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, doch zeigen die Lösungen kräftige, grüne Fluoreszenz. Die Lösungsfarbe in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist braun mit schwach braunroter Fluoreszenz, beim Erwärmen schlägt die Farbe nach rosa um. Bis 360° zeigt die Verbindung keinen Schmelzpunkt, sondern färbt sich lediglich dunkler.

4.309 mg Substanz gaben 13.860 mg CO_2 , 1.440 mg H_2O .

4.011 mg " " 12.87 mg CO_2 , 1.33 mg H_2O .

4.849 mg " " 0.400 cm^3 N: $d = 724 \text{ mm}$, $t = 23^{\circ}$.

Ber. f. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2$: C 87.33, H 3.34, N 9.270%;

gef.: C 87.72, 87.51, H 3.74, 3.71, N 8.970%.

b) Aus 3,9-Dichlorperylene (II).

1 g 3,9-Dichlorperylene wird mit 1 g Cuprocyanid feinst vermengt und das Gemisch auf 300° erwärmt. Die Mischung verflüssigt sich und bildet zunächst eine ziemlich dünnflüssige Schmelze; nach zirka einstündigem Erhitzen wird sie breiig. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze und wird fest und spröde.

Das Produkt wird fein zerrieben und zur Entfernung des größten Teiles der Kupfersalze einige Male mit wässrigem Ammoniak behandelt. Zur Reinigung krystallisiert man aus siedendem Nitrobenzol um, wobei man die Verbindung in braunen spießigen Nadeln erhält, die in ihren Eigenschaften mit den unter a) erhaltenen übereinstimmen.

3,9-Perylendicarbonsäure (IV) aus Perylen-3,9-dinitril (III).

Eine innige Mischung von 0.3 g Perylendinitril mit 0.5 g festem Kaliumhydroxyd wird mit 5 cm^3 Alkohol im Einschlußrohr während 5 Stunden auf 200° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt der Bombe mit Wasser in eine Schale gespült und der Alkohol durch Erwärmen abgedampft. Man säuert mit Salzsäure an, wobei man die Säure in orangeroten Flocken erhält, erwärmt noch einige Zeit am Wasserbad, filtriert und wäscht mit Wasser. Dann spült man die noch feuchte Paste vom Filter in einen Kolben und behandelt längere Zeit unter Erwärmen mit 300 cm^3 0.3prozentiger Kalilauge und 150 cm^3 Alkohol, filtriert vom Ungelösten und fällt aus der gelben, grün fluoreszierenden Lösung des Kalisalzes durch Zusatz von Salzsäure die Perylendicarbonsäure aus. Ausbeute 0.2 g.

Zwecks Reindarstellung wird die sorgfältig von Alkali befreite und getrocknete rohe Säure aus der 1000fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheidet sich die Verbindung in mikroskopischen orangefarbenen Nadeln ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die reine Säure mit roter Farbe und orangeroter Fluoreszenz, in verdünnten, wässrigen Alkalilösungen mit gelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz. In organischen Lösungsmitteln ist sie in der Kälte kaum löslich, schwer in siedendem Nitrobenzol, Anilin (gelb ohne Fluoreszenz) und heißem Chinolin (gelbbraun und dunkelgrüne Fluoreszenz); auch in siedendem Xylol ist sie kaum merklich löslich. Die Säure sintert beim Erhitzen auf zirka 360° im Schmelzpunktröhrchen unter Dunkelfärbung.

3.430 mg Substanz gaben 9.72 mg CO_2 und 1.23 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4$: C 77.62, H 3.56%;

gef.: C 77.35, H 4.01%.

Perylen-3, 9-Dicarbonsäurediäthylester.

0.4 g fein gepulvertes, auf die übliche Weise dargestelltes Silbersalz werden mit 4 cm^3 Äthyljodid im Bombenrohr in der Wasserbadkanone 5 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten enthält die Reaktionsflüssigkeit Krystalle. Man spült mit Alkohol heraus, dampft am Wasserbad zur Trockene ein und extrahiert mit 30 g Xylol. Der Ester geht mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz in Lösung, aus der sich beim Erkalten goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 264 bis 265° abscheiden. Ausbeute 0.25 g. Für die Analyse wird die Substanz noch einmal aus der 300fachen Menge Xylol umkrystallisiert. Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe und ebensolcher Fluoreszenz; in dünner Schichte ist die Lösungsfarbe rosa. In Xylol, Toluol und Alkohol ist der Ester in der Wärme mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz ziemlich schwer löslich, leicht löst er sich in siedendem Nitrobenzol und Anilin. Gegen wässrige Alkalilösungen ist der Ester beständig. Zum Umkrystallisieren eignet sich auch Nitrobenzol und Anilin.

2.998 mg Substanz gaben 8.70 mg CO_2 und 1.32 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4$: C 78.75, H 5.09%;

gef.: C 79.14, H 4.93%.

3, 9-Di-*p*-Chlordibenzoylperylene.

4 g fein gepulvertes Perylen werden mit 7 g fein gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid vermengt und die Mischung in 100 cm^3 Schwefelkohlenstoff eingetragen. Man kühlt die Suspension zweckmäßig auf 5° ab und gibt unter Umschütteln 5 g *p*-Chlorbenzoylchlorid hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst grün,

später blau. Nach 24stündigem Stehen erwärmt man durch 4 Stunden am siedenden Wasserbade. Das nach dem Zersetzen mit Wasser und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes erhaltene orangegefärbte Reaktionsprodukt wird zunächst mit 100 cm^3 Alkohol ausgekocht und heiß filtriert. Ausbeute 7.2 g. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Anilin wird die Verbindung rein erhalten. Orangefärbige Blättchen vom Schmelzpunkt 284 bis 285°. Das Präparat löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, in Alkohol und Eisessig in der Siedehitze etwas mit gelber Farbe, leichter in siedendem Toluol und Xylol mit gelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz, sehr leicht in heißem Anilin und Nitrobenzol.

4.909 mg Substanz gaben 13.73 mg CO_2 und 1.41 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$: C 77.12, H 3.43%;

gef.: C 76.27, H 3.21%.

3, 9-Di-*o*-toluylperylene.

Eine Mischung von 2 g fein gepulvertem Perylen und 3.5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird in 50 cm^3 Schwefelkohlenstoff suspendiert und der Suspension 2.5 g *o*-Toluylsäurechlorid zugesetzt. Man überläßt das Ganze 24 Stunden sich selbst und erwärmt dann 3 Stunden am Wasserbad unter Rückfluß. Die Aluminiumchloriddoppelverbindung hat blaue Farbe, während die überstehende klare Flüssigkeit braunviolett gefärbt ist und etwas braunrote Fluoreszenz zeigt. Unmittelbar nach dem Aufkochen wird die Flüssigkeit tief ultramarinblau. Das auf die übliche Weise aufgearbeitete Rohprodukt besitzt rötlichbraune Farbe und wird zunächst zwecks Reinigung mit der zirka 15fachen Menge Alkohol ausgekocht. Durch mehrmaliges abwechselndes Umkrystallisieren aus Anilin und Nitrobenzol wird die Verbindung rein erhalten und zeigt einen Schmelzpunkt von 280 bis 282°. Je nach der Konzentration der Lösung und der Art der Abkühlung erhält man die Verbindung entweder in Form von orangeroten Nadeln oder gelben quadratischen Blättchen. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Produkt mit blauer Farbe löslich, in Alkohol, Eisessig, Benzol, Xylol, Anilin, Nitrobenzol in der Kälte schwer löslich, leichter in der Wärme, sehr leicht in heißem Nitrobenzol und Anilin. Die Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen mit Ausnahme derjenigen in konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig, Nitrobenzol und Anilin gelbgrüne Fluoreszenz.

6.496 mg Substanz gaben 21.01 mg CO_2 und 2.81 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C 88.49, H 4.96%;

gef.: C 88.21, H 4.84%.

3, 9-Diacetylperylene.

1 g Perylen wird mit 2 g wasserfreiem Aluminiumchlorid feinst gepulvert, die Mischung in 30 cm^3 Schwefelkohlenstoff

eingetragen und der Reaktionsflüssigkeit 1·30 g Acetylchlorid hinzugefügt. Der Prozeß beginnt bereits bei Zimmertemperatur unter Entweichen von Chlorwasserstoffgas. Die Flüssigkeit ist anfänglich olivbraun gefärbt und zeigt blaugrüne Fluoreszenz, nach 18stündigem Stehen wird sie rotviolett. Zwecks Beendigung der Reaktion erwärmt man 2 Stunden lang auf dem Wasserbad. Das auf die übliche Art erhaltene Rohprodukt wird in der Weise gereinigt, daß man es zunächst mit Nitrobenzol anteigt, um leicht lösliche Nebestandteile zu entfernen und dann abwechselnd aus Nitrobenzol und Xylol umkrystallisiert. Die in gelben, blättchenförmigen Krystallen erhaltene Verbindung schmilzt bei 300 bis 301°, löst sich wenig in heißem Xylol und Toluol (mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluoreszenz), in siedendem Nitrobenzol leicht (mit brauner Farbe und brauner Fluoreszenz). Konzentrierte Schwefelsäure löst violett mit intensiv roter Fluoreszenz, in dünner Schichte ist die Farbe blauviolett.

4·941 mg Substanz gaben 15·21 mg CO₂ und 2·34 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₆O₂: C 85·68, H 4·80%;

gef.: C 85·47, H 5·29%.

4,10-Diacetyl-3,9-dichlorperylene.

1 g 3,9-Dichlorperylene wird mit 2 g wasserfreiem Aluminiumchlorid feinst gemengt und in 30 cm³ Schwefelkohlenstoff eingetragen. Zu dieser Aufschlämmung gibt man anteilweise und unter ständigem Umschwenken 0·5 bis 0·6 g Acetylchlorid zu. Die ursprünglich gelbe und grün fluoreszierende Flüssigkeit färbt sich rot mit roter Fluoreszenz. Nun überläßt man das Ganze 20 Stunden sich selbst und beendet dann die Operation durch zweistündiges Erhitzen am Wasserbad. Das durch Zersetzen mit Wasser und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes erhältliche gelbbraune Rohprodukt kann aus Nitrobenzol oder Xylol in quadratischen gelben bis gelbbraunen Blättchen erhalten werden. In Benzol, Eisessig, Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, die Lösungen sind gelb und zeigen grüne Fluoreszenz. Leicht löst sie sich in siedendem Nitrobenzol und Chinolin mit brauner Farbe. Die Lösung in Chinolin fluoresziert grün. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit violettroter Farbe. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zersetzt sich die Substanz oberhalb 320°.

4·435 mg Substanz gaben 11·54 mg CO₂ und 1·54 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₄O₂Cl₂: C 71·11, H 3·48%;

gef.: C 70·97, H 3·89%.

4,10-Dipropionyl-3,9-dichlorperylene.

1 g 3,9-Dichlorperylene und 2 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden innig verrieben und mit 30 cm³ Schwefelkohlenstoff versetzt,

dann fügt man portionenweise unter Umschütteln 0.6 bis 0.7 g Propionylchlorid zu. Die Flüssigkeit färbt sich rot unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlorwasserstoff. Nach sechsstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Reaktion beendet. Das auf die übliche Weise erhaltene Rohprodukt kann aus Xylol oder Nitrobenzol krystallisiert erhalten werden. Gelbe bis gelbbraune Blättchen. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett. Im übrigen zeigt die Verbindung in ihren Eigenschaften ein dem Diacetyldichlorperylen analoges Verhalten.

3.837 mg Substanz gaben 2.60 mg AgCl.

Ber. für $C_{26}H_{18}O_2Cl_2$: Cl 16.37%;

gef.: Cl 16.71% (gelegt in der Sitzung am 17. Juni 1927)

Es ist mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Alois Zinke, für die wertvollen Winke und Ratschläge, die er mir im Laufe der Arbeit zukommen ließ, herzlichst zu danken.

Durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Perylen oder durch Verbacken von Perylen mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Wasserbadtemperatur entsteht eine aus Nitrobenzol krystallisierbare Säure, deren Analyse den berechneten Werten für Perylenmono- und Perylendiphthaloylsäure liegen. Trotz Änderung der Versuchsbedingungen erhielten wir immer nur Verbindungen der gleichen Zusammensetzung. Die Ergebnisse der Elementaranalysen weisen darauf hin, daß entweder ein Gemenge von Mono- und Diphthaloylsäure oder ein inneres Anhydrid einer Perylendiphthaloylsäure vorliegt. Gegen die Annahme, daß bereits z. T. Ringschlußbildung unter Wasserabspaltung eingetreten ist, spricht der Umstand, daß die Substanz nicht verküppbar ist.

Um bezüglich der Zahl der eingetretenen Phthalsäurereste eine Entscheidung treffen zu können, versuchten wir zunächst, aus der Säure durch Wasserabspaltung das entsprechende Phthaloylperylen darzustellen. Konzentrierte Schwefelsäure und geschmolzenes Chloroform erwiesen sich zur Ausführung dieser Reaktion als ungeeignet, da sie nur laugenlösliche Produkte liefern, wohl aber gelang die Kondensation durch Verbacken mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bei 170°. Das hierbei erhaltene, aus Nitrobenzol krystallisierbare Produkt ist den Analysen nach ein Diphthaloylperylen. Die gleiche Verbindung entsteht auch durch direktes Verbacken von Phthalsäureanhydrid, Perylen und Aluminiumchlorid bei 170°.

Da die Ausbeute an Diphthaloylperylen nur sehr mäßig ist, kann man nicht den Schluß ziehen, daß in der Säure eine einheitliche Phthaloylsäure vorliegt.

man fügt man portionsweise unter Umschwenken 0.5 bis 0.6 g Acetylchlorid zu. Die Flüssigkeit färbt sich rot unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlorwasserstoff. Nach sechsständigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Reaktion beendet. Das aus der flüssigen Weise erhaltene Rohprodukt kann aus Xylol oder Nitrobenzol kristallisiert erhalten werden. Gelbe bis gelbbraune Blättchen. Die Lösungslarve in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett. Im übrigen zeigt die Verbindung in ihren Eigenschaften ein dem Diacetylchlorperylen analoges Verhalten.

Krystalline Verbindung. Substanz gab bei 2.60 mg Substanz: $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$: C 75.58, H 3.48. Gef. C 75.47, H 3.29. (Zusatz: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$: C 75.58, H 3.48. Gef. C 75.47, H 3.29.)

4, 10-Diacetyl-3, 9-dichlorperylen.

1 g 3, 9-Dichlorperylen wird mit 2 g wasserfreiem Aluminiumchlorid fein gemengt und in 30 cm³ Schwefelkohlenstoff eingetragen. Zu dieser Aufschlämmung gibt man anteilsweise und unter ständigem Umschwenken 0.5 bis 0.6 g Acetylchlorid zu. Die sprühlich gelbe und grün fluoreszierende Flüssigkeit färbt sich rot mit roter Fluoreszenz. Nun überläßt man das Ganze 20 Stunden sich selbst und beendet dann die Operation durch zweistündiges Erhitzen am Wasserbad. Das durch Zersetzen mit Wasser und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes erhaltene gelbbraune Rohprodukt kann aus Nitrobenzol oder Xylol in quadratischen gelben bis gelbbraunen Blättchen erhalten werden. In Benzol, Eisessig, Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, die Lösungen sind gelb und zeigen grüne Fluoreszenz. Leicht löst sie sich in siedendem Nitrobenzol und Chinolin mit brauner Farbe. Die Lösung in Chinolin fluoresziert grün. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit violetter Farbe. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt sich die Substanz oberhalb 320°.

4.435 mg Substanz gaben 11.54 mg CO_2 und 1.54 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$: C 71.11, H 3.48.

Gef.: C 70.97, H 3.89.

4, 10-Dipropionyl-3, 9-dichlorperylen.

1 g 3, 9-Dichlorperylen und 2 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden innig vermischt und mit 30 cm³ Schwefelkohlenstoff versetzt.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XIV. Mitteilung)

Von

Alois Zinke, G. Gorbach und O. Schimka

(Aus dem organisch-chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule in Graz und dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität in Graz)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1927)

R. Scholl¹ und Mitarbeiter haben mit Erfolg hochkondensierte Ringsysteme durch Einführung mehrerer Phthalsäurereste in aromatische Verbindungen aufgebaut. Es schien uns von Interesse, analoge Versuche auch mit Perylen auszuführen.

Durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Perylen oder durch Verbacken von Perylen mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid bei Wasserbadtemperatur entsteht eine aus Nitrobenzol krystallisierbare Säure, deren Analysenwerte zwischen den berechneten Werten für Perylenmono- und Perylendiphthaloylsäure liegen. Trotz Änderung der Versuchsbedingungen erhielten wir immer nur Verbindungen der gleichen Zusammensetzung. Die Ergebnisse der Elementaranalysen weisen darauf hin, daß entweder ein Gemenge von Mono- und Diphthaloylsäure oder ein inneres Anhydrid einer Perylendiphthaloylsäure vorliegt. Gegen die Annahme, daß bereits z. T. Ringschlußbildung unter Wasserabspaltung eingetreten ist, spricht der Umstand, daß die Substanz nicht verküppbar ist.

Um bezüglich der Zahl der eingetretenen Phthalsäurereste eine Entscheidung treffen zu können, versuchten wir zunächst, aus der Säure durch Wasserabspaltung das entsprechende Phthaloylperylen darzustellen. Konzentrierte Schwefelsäure und geschmolzenes Chlorzink erwiesen sich zur Ausführung dieser Reaktion als ungeeignet, da sie nur laugenlösliche Produkte liefern, wohl aber gelang die Kondensation durch Verbacken mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bei 170°. Das hierbei erhaltene, aus Nitrobenzol krystallisierbare Produkt ist den Analysen nach ein Diphthaloylperylen. Die gleiche Verbindung entsteht auch durch direktes Verbacken von Phthalsäureanhydrid, Perylen und Aluminiumchlorid bei 170°.

Da die Ausbeute an Diphthaloylperylen nur sehr mäßig ist, kann man nicht den Schluß ziehen, daß in der Säure eine einheitliche Diphthaloylsäure vorliegt.

¹ B. 44, 1075, 1091, 1233, 1249 (1911).

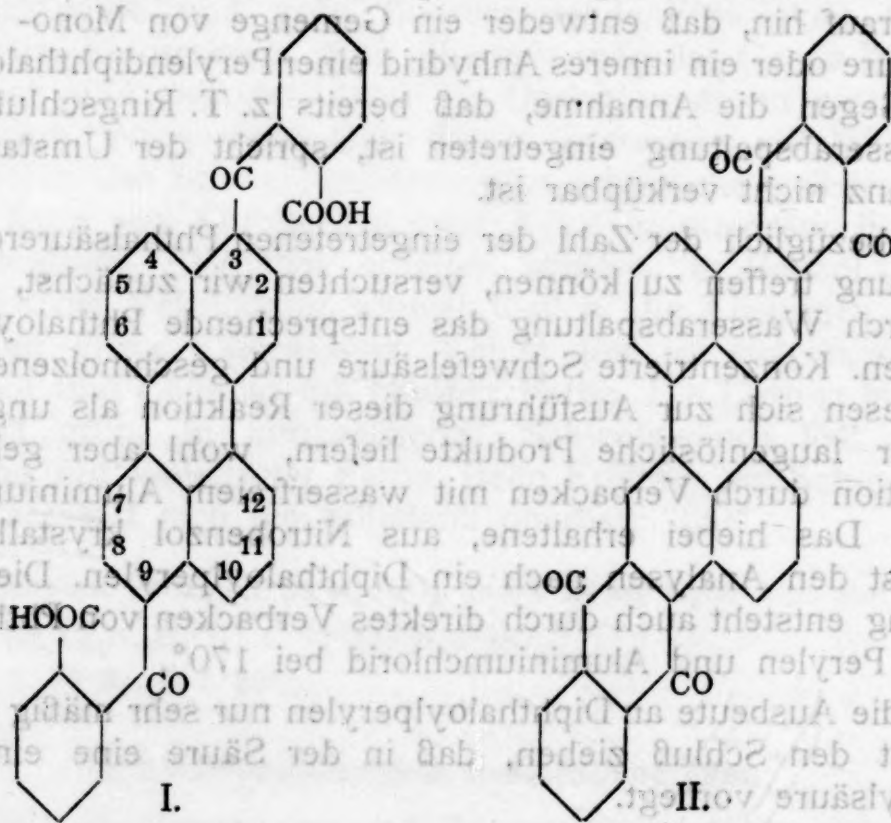
Um einen besseren Einblick in den Verlauf der Reaktion zu erlangen, studierten wir auch die Einwirkung von 4-Chlorphthaläureanhydrid auf Perylen, in der Erwartung, daß die Analysen der hierbei entstehenden Verbindungen infolge des Chlorgehaltes eine bessere Entscheidung zulassen werden.

Bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion erhielten wir ein Produkt, das sich durch Benzol in zwei Verbindungen trennen ließ. Die schwerer lösliche erwies sich durch die Analyse als eine Perylen-di-(4-Chlorphthaloylsäure), die leichter lösliche als eine Perylenmono-(4-Chlorphthaloylsäure).

Durch Aluminiumchloridbuckschmelze der Di-Säure entsteht Dichlordiphthaloylperylen, das sich in färberischer Hinsicht vom Diphthaloylperylen wenig unterscheidet. Die Verbindung kann auch durch direktes Verbacken von Perylen, 4-Chlorphthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid bei 170° erhalten werden.

Diese Ergebnisse führen zur Annahme, daß auch in der durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf Perylen nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion erhaltenen Verbindung ein Gemenge von Mono- und Diphthaloylsäure vorliegt, das sich aber durch Anwendung von Lösungsmitteln nicht trennen läßt.

Da, wie früher gezeigt¹, bei der Einwirkung von Aroylchloriden auf Perylen nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion 3,9-Diaroylperylene entstehen, so dürften auch die Phthalsäurereste in der Perylendiphthaloylsäure (I) die Stellen 3, 9 einnehmen. Das Diphthaloylperylen müßte dann seiner Konstitution nach einem 2,3,8,9-Diphthaloylperylen (II, 2,3,6,7-Diphthaloyl-1,9,5,10-dibenzanthracen) entsprechen.



¹ A. Zinke und Mitarbeiter, *B* 58, 323, 330, 799, 2222 (1925).

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Perylen.

a) In Schwefelkohlenstoff. Eine fein gepulverte Mischung von 1 g Perylen, 2 g Phthalsäureanhydrid und 4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde in 50 cm³ Schwefelkohlenstoff 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmasse färbt sich dunkelgrün. Zur Erhöhung der Ausbeute wurde nach zirka sechsstündigem Erwärmen noch 2 g gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt.

Nach Beendigung der Reaktion zersetzt man unter Eiskühlung mit Wasser, saugt ab und kocht das Reaktionsprodukt mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Die auf diesem Wege erhaltene Substanz ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln wenig mit stark grüner Fluoreszenz löslich, leicht löst sie sich in siedendem Nitrobenzol und Anilin. Verdünnte Alkalilauge, Natriumkarbonatlösung und Ammoniak lösen das Produkt unvollständig mit tiefbrauner Farbe.

Zur Reinigung wurde die Substanz fünfmal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die krystallisierte Verbindung schmilzt unter Dunkel-färbung unscharf bei etwa 300° und löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure zunächst rein blau; beim Stehen wird die Lösung über grün olivfarben, bei stärkerem Erhitzen schmutzig weinrot.

4.703 mg Substanz gaben 14.11 mg CO₂ und 1.70 mg H₂O; 5.017 mg Substanz gaben 15.02 mg CO₂ und 1.82 mg H₂O.

Ber. für C₂₈H₁₆O₃: C 83.98

H 4.04.

Ber. für C₃₆H₂₀O₆: C 79.18

H 3.68.

Gef.: C 81.82, 81.65

H 4.04, 4.06.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Rohprodukt in der Weise gereinigt, daß es zunächst mit dreiprozentiger wässriger Sodalösung in der Siedehitze extrahiert wurde. Die Substanz löst sich nur teilweise. Das Ungelöste wurde noch einige Male mit frischer Sodalösung behandelt. Die einzelnen Auszüge wurden mit Salzsäure angesäuert. Die Fällungen der ersten Auszüge waren orangerot gefärbt, sie wurden vereint weiter verarbeitet.

Die beiden letzten Sodauszüge ergaben bei der Fällung mit Salzsäure eine kleine Menge einer rein gelb gefärbten Substanz, die einen Schmelzpunkt von 255° aufwies. Zu einer näheren Untersuchung reichte die geringe Menge leider nicht aus.

Das orangerot gefärbte Produkt wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt. Die erhaltenen orangefarbenen Kryställchen schmolzen bei 300°, auch in den übrigen Eigenschaften gleichen sie der oben beschriebenen Verbindung.

4.513 mg Rohsäure gaben 13.48 mg CO₂ und 1.77 mg H₂O; 4.655 mg gereinigte Säure: 13.82 mg CO₂ und 1.73 mg H₂O.

Gef.: C 81.46, 80.97

H 4.39, 4.16.

Aus den Resultaten der Elementaranalyse ist ersichtlich, daß eine weitgehendere Änderung in der Zusammensetzung durch die oben beschriebene Reinigung der Rohsäure nicht eingetreten ist.

b) In Nitrobenzol. Ein fein gepulvertes Gemenge von 1 g Perylen, 5 g Phthalsäureanhydrid und 4 g Aluminiumchlorid wurde 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmasse färbte sich dunkelbraun bis schwarz. Das auf die übliche Weise aufgearbeitete Rohprodukt wurde zunächst durch Behandeln mit heißer dreiprozentiger Natriumcarbonatlösung von den nicht laugenlöslichen Beisubstanzen getrennt und die aus der Sodalösung mit verdünnter Salzsäure abgeschiedene Säure zur Reinigung mehrmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die reine Säure zeigt dieselben Eigenschaften wie die unter a beschriebene Verbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 300°.

4.075 mg Substanz gaben 12.17 mg CO₂ und 1.43 mg H₂O.

Gef.: C 81.45 H 3.93.

Diphthaloylperylen.

a) Durch Verbacken von Perylenphthaloylsäure mit Aluminiumchlorid. 1 g Phthaloylsäure wurde mit 4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid fein gepulvert und die Mischung unter Feuchtigkeitsabschluß 2 Stunden im Ölbad auf 170° erhitzt.

Das durch die übliche Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde zur Reinigung zunächst aus einprozentiger Lauge umgeköpft und die so gereinigte Verbindung aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Die dunklen, mikroskopisch kleinen Kryställchen sind in den tiefer siedenden Mitteln schwer löslich, die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist blaugrün. Wasser fällt aus der Lösung in Schwefelsäure weinrote Flocken. Die Küpe ist rein blau, Baumwolle zieht mit der gleichen Farbe auf, beim Verhängen an der Luft erhält man ein stumpfes Weinrot.

6.318 mg Substanz gaben 19.335 mg CO₂, 1.730 mg H₂O.

Ber. für C₃₆H₁₆O₄: C 84.35 H 3.15.

Gef.: 83.47 3.13.

b) Durch Verbacken von Perylen, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid. Ein fein gepulvertes Gemisch von 1 g Perylen, 5 g Phthalsäureanhydrid und 5 g Aluminiumchlorid wurde 3 Stunden im Ölbad auf 170° erhitzt. Das mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekochte Rohprodukt wurde zunächst zur Entfernung laugenlöslicher Verbindungen mit heißer zweiprozentiger Natronlauge behandelt und dann auf die unter a angegebene Weise gereinigt. Dunkle, mikroskopisch kleine Kryställchen mit den oben angegebenen Eigenschaften.

4.456 mg Substanz gaben 13.81 mg CO₂ und 1.53 H₂O.

Ber. für C₃₆H₁₆O₄ (512.13): C 84.35 H 3.15.

Gef.: C 84.52 H 3.84.

Einwirkung von 4-Chlorphthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Perylen.

Ein fein gepulvertes Gemenge von 2 g Perylen, 4-Chlorphthalsäureanhydrid¹ und 6 g Aluminiumchlorid wurden mit 100 cm³ Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmasse färbt sich zunächst tief dunkelgrün, nach längerem Erhitzen blaugrün. Nach achttündigem Kochen wurden nochmals 2 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt und die Reaktion weitere 8 Stunden im Gang erhalten.

Das auf die übliche Weise erhaltene ziegelrote Reaktionsprodukt wurde zunächst aus dreiprozentiger wässriger Sodalösung umgefällt.

Zur Trennung der Mono- und Di-Säure extrahiert man mit siedendem Benzol.

Beim Erkalten der benzolischen Lösung fiel eine geringe Menge rotbrauner Kriställchen aus, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 263° schmolzen.

3·591 mg Substanz gaben 10·085 mg CO₂, 1·020 mg H₂O; 1·565 mg Substanz gaben 0·530 mg AgCl.

Ber. für C ₂₈ H ₁₅ O ₃ Cl:	C 77·32	H 3·48	Cl 8·16.
Gef.:	C 76·59	H 3·18	Cl 8·38.

Der in Benzol nicht lösliche Anteil der Rohsäure wurde zur Reinigung fünfmal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die Verbindung schied sich in braunen rhombischen Kryställchen ab, die bei 350° (unk.) unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln wenig löslich, löslich in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin. Schwefelsäure löst die Verbindung mit blauer Farbe, bei längerem Stehen schlägt die Farbe über Grün in Gelbgrün um.

3·466 mg Substanz gaben 8·94 mg CO₂, 1·02 mg H₂O; 4·078 mg Substanz gaben 10·48 mg CO₂, 1·18 mg H₂O; 5·938 mg Substanz gaben 2·74 mg AgCl; 5·331 mg Substanz gaben 2·42 mg AgCl.

Ber. für C ₃₆ H ₁₈ O ₆ Cl ₂ :	C 70·03	H 2·94	Cl 11·49.
Gef.:	C 70·35, 70·09	H 3·29, 3·21	Cl 11·42, 11·31.

Dichlordiphthaloylperylen.

2 g Perylen-di-(4-Chlorphthaloylsäure) wurden mit 8 g Aluminiumchlorid fein gepulvert und das Reaktionsgemisch unter Feuchtigkeitsabschluß 2 Stunden auf 170° erhitzt. Durch Zersetzen der blaugrünen Schmelze mit Wasser erhält man eine violettstichige dunkle Substanz, die zur Reinigung zunächst aus verdünnter Natronlauge umgeküpt wurde. Die Löslichkeit der neuen Verbindung in siedendem

¹ M. 34, 81 (1913).

Eisessig ist gering, leichter löst sie sich in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin. Zur Analyse wurde die Verbindung aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Dunkle, mikroskopisch kleine Kryställchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe lösen. Die Küpe hat rein blaue Farbe, die Ausfärbungen auf Baumwolle sind nach dem Verhängen weinrot.

5.217 mg Substanz gaben 14.415 mg CO_2 , 1.165 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2$: C 74.35, H 2.43.

Gef.: C 75.36 H 2.50.

Die gleiche Verbindung erhält man auch durch direktes Verbacken von Perylen mit 2 Teilen 4-Chlorphthalsäureanhydrid und 4 Teilen Aluminiumchlorid auf 170° .

Zur Trennung der Mono- und Di-Säure extrahiert man mit siedendem Benzol.

Beim Erkalten der Benzollösung fiel eine geringe Menge krystalliner Kryställchen aus, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 200° schmolzen. Der Rückstand wurde mit 1.5 g Aluminiumchlorid in 10 g Phthaloylchlorid in einem 250-ccm-Kolben bei 170° erhitzt. Nach 2 Stunden wurde das Ölbad mit Wasser abgeschüttelt. Das durch Erhitzen auf 170° erhaltene Öl wurde zur Reinigung zunächst aus verdünnter Lauge, dann aus Nitrobenzol extrahiert. Die Verbindung schmolz bei 200° zu einem rötlichen Öl. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln wenig löslich, löst sich in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin. Schwefelsäure löst die Verbindung mit blauer Farbe, bei längerem Stehen schärft die Farbe über Grün in Gelbgrün um.

5.831 mg Substanz gaben 16.04 mg CO_2 , 1.02 mg H_2O .
10.48 mg CO_2 , 1.18 mg H_2O .
5.988 mg Substanz gaben 17.4 mg CO_2 , 1.24 mg H_2O .
5.831 mg Substanz gaben 16.04 mg CO_2 , 1.02 mg H_2O .
10.48 mg CO_2 , 1.18 mg H_2O .
5.988 mg Substanz gaben 17.4 mg CO_2 , 1.24 mg H_2O .
Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2$: C 74.35, H 2.43.
Gef.: C 75.36, H 2.50.

Das durch Erhitzen auf 170° erhaltene Öl wurde zur Reinigung zunächst aus verdünnter Lauge, dann aus Nitrobenzol extrahiert. Die Verbindung schmolz bei 200° zu einem rötlichen Öl. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln wenig löslich, löst sich in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin. Schwefelsäure löst die Verbindung mit blauer Farbe, bei längerem Stehen schärft die Farbe über Grün in Gelbgrün um.

5.831 mg Substanz gaben 16.04 mg CO_2 , 1.02 mg H_2O .
10.48 mg CO_2 , 1.18 mg H_2O .
5.988 mg Substanz gaben 17.4 mg CO_2 , 1.24 mg H_2O .
Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2$: C 74.35, H 2.43.
Gef.: C 75.36, H 2.50.

Dibrom-*o*-Anisidin und Tribrom-*o*-Anisidin

XXVIII. Mitteilung über Bromphenole

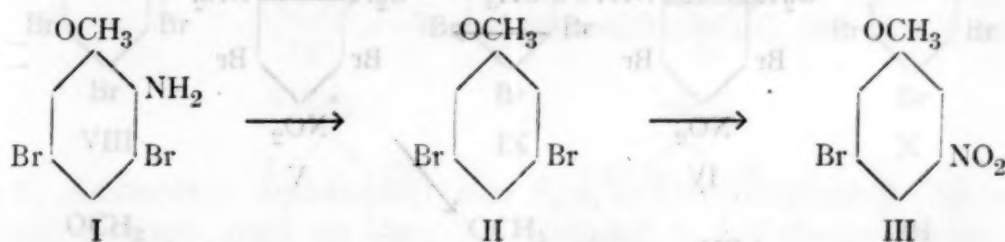
Von

Moritz Kohn und H. Karlin

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

Eine vor mehreren Jahren veröffentlichte Arbeit von Fuchs¹ hatte sich mit der Bromierung aromatischer Amine befaßt. Fuchs berichtet in der genannten Abhandlung auch über die Bromierung des *o*-Anisidins



in Eisessiglösung. Dabei entstand das bromwasserstoffsäure Salz des Dibromanisidins. Die ölige freie Base hat Fuchs als das 3,5-Dibrom-2-Aminoanisol (I) erkannt. Denn durch die Einwirkung von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung und darauffolgendes Verkochen konnte Fuchs ein Dibromanisol isolieren, welches er als identisch mit dem von Fritz Blau² zuerst bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das symmetrische Dibrombenzol erhaltenen 3,5-Dibromanisol (1-Methoxy-3,5-Dibrombenzol) (II) betrachtet. Trotzdem Fuchs für die Identifizierung des Dibromanisols (II) die bloße Schmelzpunktbestimmung für ausreichend gehalten hat, hat sich seine Auffassung in der Zukunft als richtig erwiesen. Schon Fuchs hat sein Dibromanisol (II) nach O. N. Witt³ (d. h. durch Einwirkung von Kaliummetabisulfit in salpetersaurer Lösung) diazotiert und dabei die Bildung einer N-haltigen Substanz vom Fp. 86° beobachtet. Erst vor zwei Jahren ist es Eljon und Jansen⁴ gelungen zu zeigen, daß der von Fuchs erhaltene Körper vom Fp. 86° das 3-Brom-5-Nitroanisol (III) ist. Die Entstehung des letzteren erklärt sich demnach durch Ersatz des einen Bromatoms durch die Nitrogruppe.

¹ Monatshefte für Chemie, 36, 113 u. f. (1915).

² „ „ „ 7, 630 (1886).

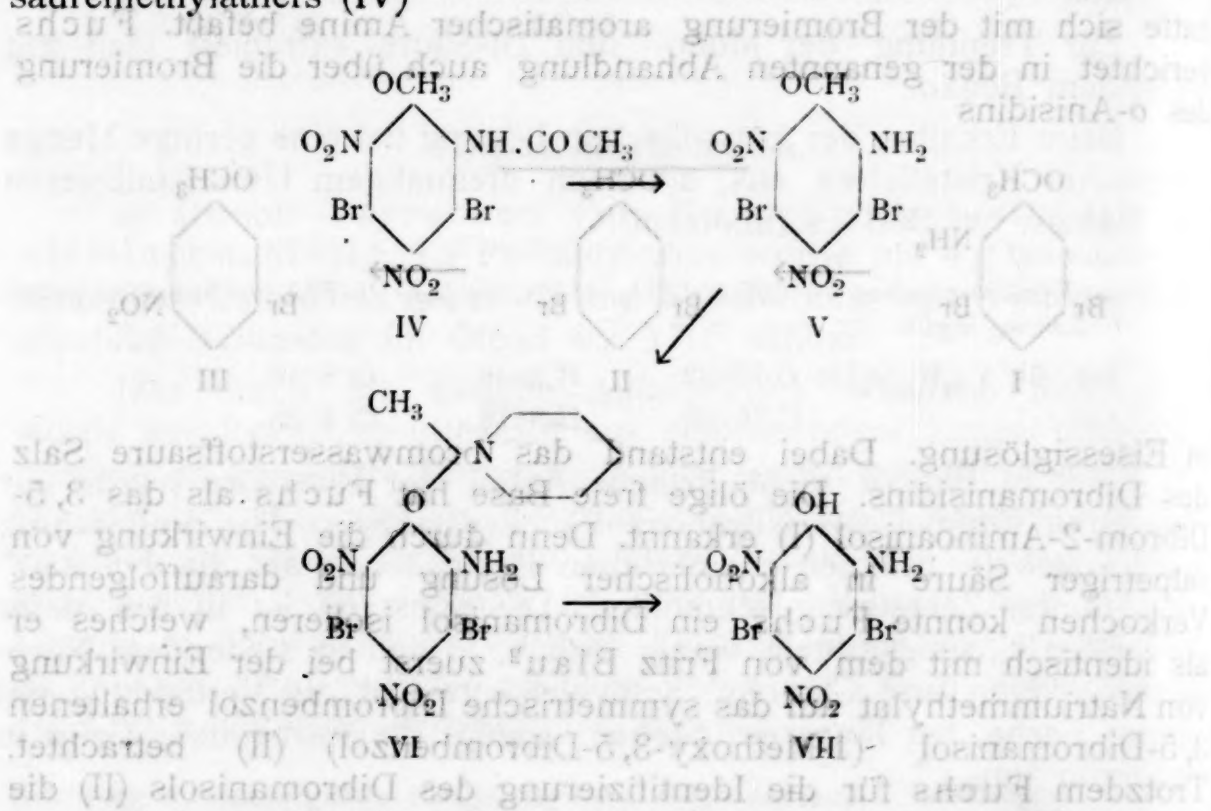
³ Berl. Ber., 42, 2953 (1909).

⁴ Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas, 44, 192—195.

Zentralblatt 1925, I, 2070.

Da im hiesigen Laboratorium durch M. Kohn und A. Fink¹ das 3,5-Dibromphenol durch die Einwirkung des Aluminiumchlorids in Gegenwart von Benzol auf das Pentabromphenol leicht zugänglich geworden ist, konnte es eingehend untersucht werden. Wir haben nunmehr das Dibromanisidin (I), das die Bromatome an der gleichen Stelle enthält wie das symmetrische Dibromphenol, näher zu studieren begonnen.

Das Acetylderivat des Dibromanisidins hatte bereits Fuchs beschrieben. Es ist, wie wir uns überzeugt haben, durch Salpeterschwefelsäure gut nitrierbar und das so gewinnbare Dinitroprodukt (IV) liefert bei der Analyse Zahlen, die für die Formel $C_9H_7O_6N_3Br_2$ entscheiden. Es liegt demnach das Acetylderivat des Dibrompikraminsäuremethyläthers (V)



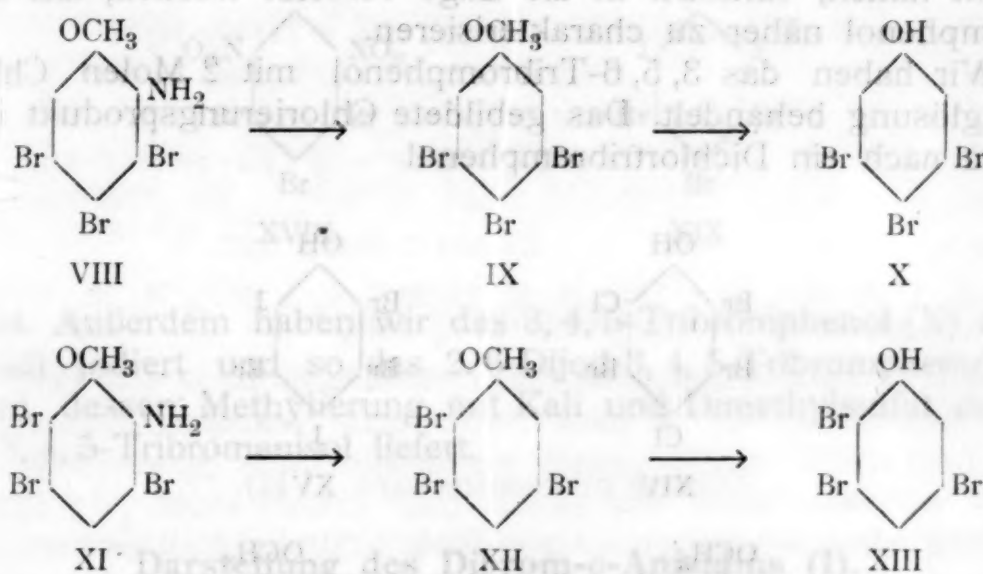
vor. Die folgenden Überlegungen haben uns in die Lage versetzt, auch die freie Dibrompikraminsäure (VII) zu gewinnen. Wir mußten zunächst erwarten, daß das erwähnte Acetylderivat bei gemäßigter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure die Acetylgruppe abspalten werde. Der gebildete Dibrompikraminsäuremethyläther (V), der eine zum OCH_3 ortho- und paraständige Nitrogruppe enthält, mußte auf Grund der von M. Kohn² in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern gemachten Beobachtungen beim Kochen Pyridin addieren unter Bildung des *N*-Methylpyridiniumsalzes der Dibrompikraminsäure (VI). Die Versuche haben unsere Mutmaßungen bestätigt. Man erhält nach der Entacetylierung mit konzentrierter Schwefelsäure und darauffolgender Pyridinisierung eine Substanz, deren Analysen

¹ Monatshefte für Chemie, 44, 188 u. f. (1923).

² M. Kohn und F. Grauer, Monatshefte für Chemie, 34, 1751 (1913); M. Kohn und R. Marberger, Monatshefte für Chemie, 45, 650 (1924).

außer Frage stellen, daß hier die 3,5-Dibrompikraminsäure (VII) vorliegt. Die damit nahe verwandte 3,5-Dibrompikrinsäure ist von J. Blanksma¹ durch Nitrierung des 3,5-Dibromphenols vor längerer Zeit erhalten worden.

Wir haben ferner beobachtet, daß das bromwasserstoffsäure Salz des 3,5-Dibrom-2-Aminoanisols (I) beim Übergießen mit Brom oder beim Kochen mit Brom in einer Eisessiglösung noch Brom aufnimmt. Die Untersuchung des Bromierungsproduktes des 3,5-Dibrom-*o*-Anisidins (I) hat ergeben, daß nur ein Bromatom eingetreten ist, also hier ein Tribrom-*o*-Anisidin vorliegt. Zur Entscheidung der Frage, ob das Bromierungsprodukt das 3,4,5-Tribrom-2-Aminoanisol (VIII) oder das 3,5,6-Tribrom-2-Aminoanisol (XI)



ist, haben wir die Eliminierung der Aminogruppe auf dem Wege über die Diazotierung herangezogen. Aus dem 3,4,5-Tribrom-2-Aminoanisol (VIII) müßte das 3,4,5-Tribromanisol (IX), aus dem 3,5,6-Tribrom-2-Aminoanisol (XI) das 3,5,6-Tribromanisol (XII) hervorgehen. Die Entmethylierung des 3,4,5-Tribromanisols (IX) müßte zu dem von M. Kohn und G. Soltesz² beschriebenen 3,4,5-Tribromphenol (X), die Entmethylierung des 3,5,6-Tribromanisols (XII) müßte zu dem von Bamberger und Kraus³ entdeckten 2,3,5-Tribromphenol (XIII) führen.

Die Diazotierung des Tribromanisidins wurde in stark schwefelsaurer alkoholischer Lösung durch festes Natriumnitrit vorgenommen, worauf beim Verkochen ein Tribromanisol vom Fp. 82° resultierte. Wir haben das so gewonnene Anisol der Entmethylierung unterworfen. Wir haben dabei ein Tribromphenol erhalten, welches nach der Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf bei 94° schmilzt. Bamberger und Kraus geben für ihr 2,3,5-Tribromphenol den

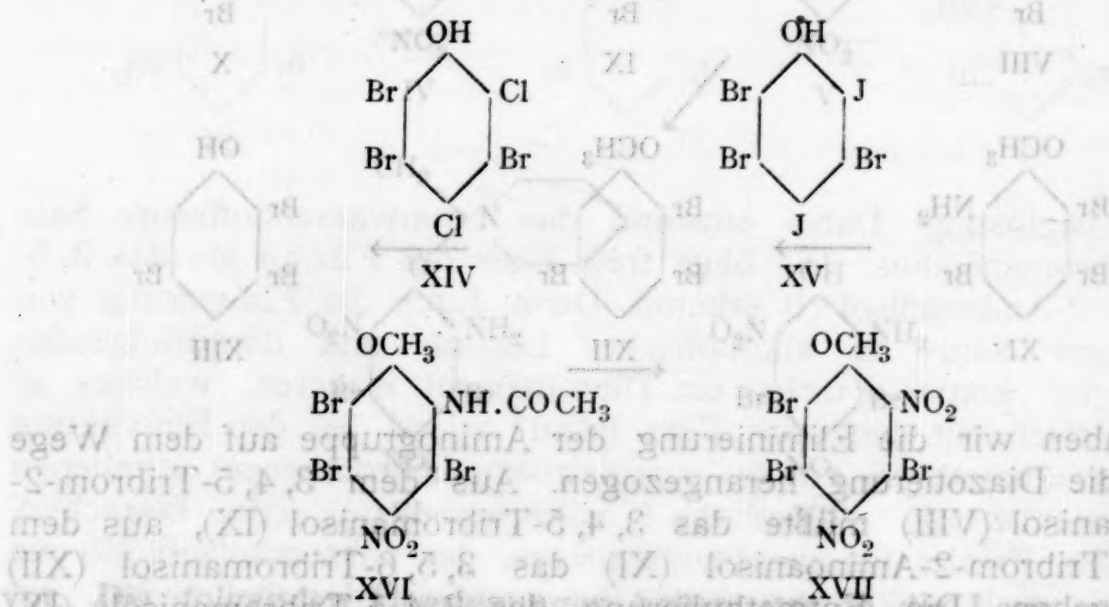
¹ Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas, 27, 37.

² Monatshefte für Chemie, 46, 245 u. f. (1925).

³ Berl. Ber., 39, 4251.

Fp. 91·5 bis 92·5° an, während das 3,4,5-Tribromphenol (X) nach den Angaben von M. Kohn und G. Soltesz¹ bei 129° schmilzt. Unsere Substanz ist demnach mit dem von Bamberger und Kraus entdeckten Tribromphenol bestimmt identisch und unser Tribrom-o-Anisidin muß das 3,5,6-Tribrom-2-Aminoanisol (XI) sein. Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit auch, daß das Benzoylderivat des 3,5,6-Tribromphenols und das Benzoylderivat des 3,4,5-Tribromphenols von Kohn und Soltesz nahezu denselben Schmelzpunkt aufweisen, der Mischschmelzpunkt beider Substanzen jedoch eine beträchtliche Depression gibt. Bamberger und Kraus hatten bei ihrem 2,3,5-Tribromphenol auf die Darstellung der Derivate verzichtet. Da wir durch den von uns geschilderten Weg eine ausreichende Menge beschafft hatten, sind wir in die Lage versetzt worden, das 3,5,6-Tribromphenol näher zu charakterisieren.

Wir haben das 3,5,6-Tribromphenol mit 2 Molen Chlor in Eisessiglösung behandelt. Das gebildete Chlorierungsprodukt ist der Analyse nach ein Dichlortribromphenol



und zeigt den gleichen Schmelzpunkt wie das von M. Kohn¹ und G. Dömötör² durch Bromierung des 2,4-Dichlorphenols in Gegenwart von Eisen dargestellten 2,4-Dichlor-3,5,6-Tribromphenol (XIV). Auch der Methyläther unseres Chlorierungsproduktes zeigt den gleichen Schmelzpunkt wie das von M. Kohn und G. Dömötör³ beschriebene 2,4-Dichlor-3,5,6-Tribromanisol. Durch Behandlung mit Jod in alkalischer Lösung wurde das 2,4-Dijod-3,5,6-Tribromphenol (XV) dargestellt, welches letzteres überdies in seinen Methyläther, das 1-Methoxy-2,4-Dijod-3,5,6-Tribrombenzol umgewandelt wurde. Bei der Nitrierung des 3,5,6-Tribromanisols (XII) entsteht das 2,4-Dinitro-3,5,6-Tribromanisol (XVII).

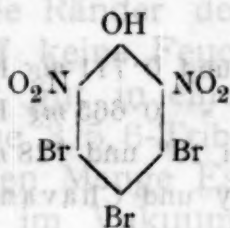
¹ A. a. O.

² Monatshefte für Chemie, 47, 215 (1926).

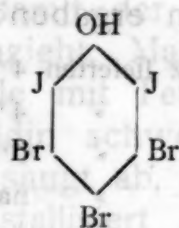
³ A. a. O.

Zur Charakterisierung des Tribromanisidins mag noch bemerkt werden, daß sein Acetylderivat durch Salpeterschwefelsäure zu 3, 5, 6-Tribrom-4-nitro-2-acetaminoanisol (XVI) nitriert werden kann.

Es war ferner wünschenswert, daß auch die Charakterisierung des von M. Kohn und G. Soltesz entdeckten 3, 4, 5-Tribromphenols (X) eine Ergänzung finde. Schon M. Kohn und G. Soltesz hatten das 3, 4, 5-Tribromanisol nitriert und sind zum 2, 6-Dinitro-3, 4, 5-Tribromanisol gelangt. Wir haben nun die Entmethylierung des genannten Dinitroanisols durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig vorgenommen, wobei das 1-Oxy-2, 6-Dinitro-3, 4, 5-Tribrombenzol (XVIII)



XVIII



XIX

entsteht. Außerdem haben wir das 3, 4, 5-Tribromphenol (X) mit Jod und Kali jodiert und so das 2, 6-Dijod-3, 4, 5-Tribromphenol (XIX) erhalten, dessen Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat das 2, 6-Dijod-3, 4, 5-Tribromanisol liefert.

Darstellung des Dibrom-*o*-Anisidins (I).

25 g des käuflichen reinen *o*-Anisidins (1 Mol) löst man in der vier- bis fünffachen Menge Eisessig in einem Weithalskolben und versetzt unter Kühlung mit der theoretischen Menge Brom (2 Mole) in kleinen Anteilen. Nachdem das ganze Brom zugegeben worden ist, scheidet sich ein fester Körper, das bromwasserstoffsäure Salz des 3, 5-Dibrom-*o*-Anisidins aus. Man läßt völlig erkalten, saugt den Niederschlag auf einem trockenen Filter ab und wäscht mit wenig kaltem Eisessig nach. (Der Körper ist in Eisessig leicht löslich!) Es muß jede Berührung mit Wasser beim Absaugen des Rohprodukts peinlichst vermieden werden, da die noch nicht gereinigte Substanz mit Wasser sofort eine Schwarzfärbung gibt.

Nitrierung des Dibrom-*o*-Acetanisidids zum Acetylderivat des Dibrompikraminsäuremethylläthers (IV).

Erst das auf dem oben beschriebenen Wege gereinigte bromwasserstoffsäure Salz des 3, 5-Dibrom-*o*-Anisidins zerlegt man, indem man es mit kalter 10%iger Lauge verreibt. Das sich abscheidende Öl, das 3, 5-Dibrom-*o*-Anisidin, zieht man mit Äther aus, destilliert den Äther vollständig ab, versetzt das zurückgebliebene Öl mit der

drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrids und erhitzt unter Rückfluß 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden zum lebhaften Sieden. Dann gießt man ins Wasser, wobei das 3,5-Dibrom-*o*-Acetanisidid als fester Körper ausfällt. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser gut nach und trocknet scharf im Vakuum. Das trockene feingepulverte Acetylderivat nitriert man in der folgenden Weise: 5 g Substanz werden in kleinen Anteilen unter Eiskühlung in ein Gemisch von 75 cm^3 rauchender Salpetersäure (d. l. 52) und 50 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Nach erfolgter vollständiger Auflösung der Substanz gießt man auf Eisstücke, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert aus Alkohol um. Die Substanz verkohlt über 200° , ohne zu schmelzen. Feine dünne Nadeln.

Die Analysen ergaben:

- I. 5.134 mg Substanz lieferten 4.870 mg CO_2 und $0.711\text{ mg H}_2\text{O}$.
- II. 4.640 mg „ „ „ 4.419 mg CO_2 „ $0.665\text{ mg H}_2\text{O}$.
- III. 5.862 mg „ „ „ $0.538\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 19° und 728 mm .
- IV. 0.2454 g „ „ „ nach Baubigny und Chavanne 0.2206 g AgBr .
- V. 0.2282 g „ „ „ „ „ 0.2082 g AgBr .
- VI. 0.1410 g „ „ „ Zeisel 0.0848 g AgJ .

Gef.: I. 25.88% C, 1.54% H; II. 25.98% C, 1.60% H; III. 10.28% N; IV. 38.26% Br; V. 38.78% Br; VI. 7.94% OCH_3 .

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{Br}_2\text{N}_3$: 26.15% C, 1.70% H, 10.17% N, 38.71% Br, 7.51% OCH_3 .

Dibrompikraminsäure (VII).

10 g des trockenen, aus Alkohol umkrystallisierten Acetylderivats des 3,5-Dibrompikraminsäuremethyläthers werden in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Weithalskolben mit der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf einem siedenden Wasserbade 15 Minuten erhitzt. Die Substanz löst sich auf, wobei die Lösung dunkel wird. Man kühlt ab, gießt dann in Eiswasser, saugt das entacetylierte Rohprodukt gut ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Exsikkator. Die trockene gepulverte Substanz wird in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Weithalskolben mit der vierfachen Menge Pyridin übergossen und 20 bis 30 Minuten im lebhaften Sieden erhalten. Die Reaktion ist dann beendet, wenn eine in Wasser gegossene Probe eine klare Lösung gibt. In diesem Falle gießt man alles in wenig Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, läßt einige Stunden stehen und saugt den braunen Niederschlag ab, trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure und krystallisiert schließlich aus Ligroin und wenig Benzol (eventuell auch aus wässrigem Alkohol) um. Rote Prismen vom Fp. 150° .

Die Analysen ergaben:

- I. 4.873 mg Substanz lieferten 3.665 mg CO_2 und $0.32\text{ mg H}_2\text{O}$.
- II. 4.721 mg „ „ „ $0.480\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 19° und 716 mm .
- III. 3.819 mg „ „ „ 1.711 mg Br .

Gef.: I. 20·51% C, 0·73% H; II. 11·20% N; III. 44·80% Br.

Ber. für $C_6H_3O_5N_3Br_2$: 20·17% C, 0·84% H, 11·77% N, 44·78% Br.

Bromierung des 3,5-Dibrom-2-aminoanisols (I) zum 3,5,6-Tribrom-2-aminoanisol (XI).

I. Auf trockenem Wege.

Das in der früher beschriebenen Weise dargestellte, mit Eisessig gereinigte bromwasserstoffsäure Salz des Dibrom-*o*-Anisidins gibt man in eine flache Porzellanschale und übergießt in kleinen Anteilen mit dem drei- bis vierfachen Überschuß der theoretisch berechneten Menge an Brom. Dabei erwärmt man mit einer leuchtenden Flamme die Ränder der Schale, damit der sich entwickelnde Bromwasserstoff keine Feuchtigkeit anzieht. Man läßt über Nacht stehen, verreibt gut in einer Reibschale mit Tetrachlorkohlenstoff, worin das neue 3,5,6-Tribrom-*o*-Anisidin schwerlöslich ist, oder mit einer kleinen Menge Essigäthers, saugt ab, wäscht nochmals nach, trocknet im Vakuum und krystallisiert aus Alkohol um. Prismen vom Fp. 102°.

II. In Eisessiglösung.

10 g des obenerwähnten bromwasserstoffsäuren Salzes des 3,5-Dibrom-*o*-Anisidins suspendiert man in einem Einschliffkolben in wenig Eisessig, gibt berechnete Menge Brom hinzu (auf 1 Mol Substanz $1\frac{1}{2}$ Mole Brom) und kocht am Rückflußkühler $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit wenig Eisessig nach und krystallisiert aus Alkohol um.

I. 10·259 mg Substanz lieferten 0·3577 cm^3 N bei 19° und 728 mm.

II. 0·3020 g „ „ nach Baubigny und Chavanne 0·4702 g AgBr.

III. 0·1319 g „ „ Zeisel 0·0892 g AgJ.

IV. 0·2389 g „ „ „ 0·1533 g AgJ.

Gef.: I. 3·90% N; II. 66·26% Br; III. 8·93% OCH_3 ; IV. 8·48% OCH_3 .

Ber. für $C_7H_6ONBr_3$: 3·89% N, 66·63% Br, 8·62% OCH_3 .

Darstellung des 3,5,6-Tribromanisols (XII) aus dem 3,5,6-Tribrom-2-aminoanisol (XI).

100 g des gut gepulverten 3,5,6-Tribrom-*o*-Anisidins werden in einem Rundkolben mit 570 cm^3 Alkohol übergossen, wobei der größte Teil der Substanz sich auflöst. Nun gibt man in kleinen Anteilen 100 g konzentrierter Schwefelsäure hinzu unter fortwährendem Schütteln und zeitweiligem Abkühlen, da die Temperatur 20° nicht überschreiten soll. Dann wird etwa die berechnete Menge feingepulverten Natriumnitrits (auf 1 Mol Substanz $1\frac{1}{10}$ Mol Natriumnitrit) eingetragen. Die ganze Natriumnitritmenge muß in kleinen Anteilen innerhalb 1 Stunde hinzugefügt werden, währenddessen wird der Kolben fortwährend kräftig geschüttelt. Nachdem

man noch $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde geschüttelt hat, tritt schon der charakteristische Aldehydgeruch auf. Zum Zwecke der Vervollständigung der Reaktion und zur Zerstörung der Diazoverbindung versieht man den Kolben mit einem Rückflußkühler und erhitzt $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade. Dann schüttet man die klar gewordene, rot gefärbte Lösung in Wasser, wobei ein braungelber Niederschlag ausfällt, den man absaugt, mit Wasser gut nachwäscht und aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 305 bis 312°. Das destillierte und nachher wiederum aus Alkohol umkrystallisierte 3, 5, 6-Tribromanisol schmilzt bei 82°. Dünne Prismen.

- I. 5·080 mg Substanz lieferten 4·550 mg CO₂ und 0·71 mg H₂O.
 II. 0·2963 g „ „ 0·4863 g AgBr nach Baubigny und Chavanne.
 III. 0·2403 g „ „ nach Zeisel 0·1755 g AgJ.

Gef.: I. 24·43% C, 1·56% H; II. 69·85% Br; III. 9·64% OCH₃.

Ber. für C₇H₅OBr₃: 24·36% C, 1·46% H, 69·53% Br, 8·99% OCH₃.

3, 5, 6-Tribromphenol (XIII).

5 g des destillierten 3, 5, 6-Tribromanisols werden in einem vollständig trockenen Einschliffkolben in 20 cm³ Eisessig gelöst und mit 10 cm³ 66%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Man erhält 3 bis 4 Stunden unter Rückfluß im lebhaften Sieden. Während des Kochens fügt man jede halbe Stunde 5 cm³ rauchender Bromwasserstoffsäure hinzu. Die Reaktion ist beendet, wenn eine in Wasser gegossene Probe mit Lauge eine klare Lösung gibt. Dann gießt man in Wasser, wobei das Phenol zuerst als Öl sich ausscheidet, nach einiger Zeit aber fest wird. Den Niederschlag saugt man ab, wäscht mit wenig Wasser nach, löst in einer möglichst kleinen Menge heißer 3 bis 5%iger Kalilauge, gießt die alkalische Lösung durch ein Faltenfilter und fällt das 3, 5, 6-Tribromphenol aus dem Filtrat mit 20%iger Schwefelsäure aus. Man saugt ab, reinigt durch Destillation mit Wasserdampf, trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und krystallisiert aus wenig Petroläther um. Derbe Prismen vom Fp. 94 bis 95°. (IX)

- I. 5·034 mg Substanz lieferten 4·040 mg CO₂ und 0·45 mg H₂O.
 II. 4·221 mg „ „ 3·052 mg Br.

Gef.: I. 21·88% C, 1·00% H; II. 72·30% Br.

Ber. für C₆H₃OBr₃: 21·76% C, 0·91% H, 72·48% Br.

Das aus dem Phenol nach Schotten-Baumann bereitete Benzoylderivat zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Fp. 130° und liefert mit dem Benzoylderivat, welches nach dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen Wege gewonnen war, keine Depression des Schmelzpunktes.

2, 4-Dinitro-3, 5, 6-Tribromanisol (XVII).

5 g feingepulverten 3, 5, 6-Tribromanisols werden in kleinen Anteilen in 60 cm³ rauchender Salpetersäure (d. 1·52) unter Eiskühlung eingetragen. Nachdem sich die Substanz gelöst hat, gibt man 60 cm³ konzentrierter Schwefelsäure hinzu, wobei ein Niederschlag ausfällt. Man läßt 5 Minuten stehen, gießt auf Eisstücke, saugt den Niederschlag ab, extrahiert mit warmer 3 bis 5%iger Kalilauge, saugt wieder ab und krystallisiert aus wenig Alkohol um. Prismen vom Fp. 141 bis 142°.

- I. 5·462 mg Substanz lieferten 0·307 cm³ N bei 20° und 730 mm.
 II. 3·948 mg „ „ 2·172 mg Br.
 III. 0·1504 g „ „ nach Baubigny und Chavanne 0·1940 g AgBr.
 IV. 0·2612 g „ „ Zeisel 0·1499 g AgJ.

Gef.: I. 6·29% N; II. 55·01% Br; III. 54·89% Br; IV. 7·58% OCH₃.

Ber. für C₇H₃O₅N₂Br₃: 6·44% N; 55·14% Br; 7·13% OCH₃.

2, 4-Dichlor-3, 5, 6-Tribromphenol (XIV).

15 g trockenen 3, 5, 6-Tribromphenols löst man in 200 cm³ Eisessig auf und leitet unter Kühlung nach Gräbes Vorschrift durch Erhitzen von Permanganat mit Salzsäure dargestelltes, mit CO₂ verdünntes Chlorgas in der 2 Molen entsprechenden Menge ein. Dann wird in Wasser gegossen, der abgeschiedene weiße Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Fp. 208 bis 209°.

- I. 5·130 mg Substanz lieferten 3·355 mg CO₂ und 0·10 mg H₂O.
 II. 3·950 mg „ „ 3·057 mg Halogen.
 III. 0·1771 g „ „ nach Baubigny und Chavanne 0·3710 g AgCl+AgBr, während 0·1771 g C₆HOBBr₃Cl₂ 0·3767 g Halogensilber liefern sollten.

Gef.: I. 17·84% C, 0·21% H; II. 77·39% Halogen.

Ber. für C₆HOBBr₃Cl₂: 18·01% C, 0·25% H, 77·73% Halogen.

M. Kohn und G. Dömötör¹ geben für ihr durch Bromierung des 2, 4-Dichlorphenols dargestelltes 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-Tribromphenol den Fp. 209° an.

2, 4-Dichlor-3, 5, 6-Tribromanisol.

5 g rohen 2, 4-Dichlor-3, 5, 6-Tribromphenols werden in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge übergossen und auf dem siedenden Wasserbade 1 Stunde unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit 5%iger Lauge, dann mit Wasser gut nach und krystallisiert aus Alkohol um. Fp. 144 bis 145°.

¹ Monatshefte für Chemie, 47, 215 (1926).

säureanhydrids übergossen und unter Rückfluß $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden gekocht. Man gießt in Wasser, läßt 1 Stunde stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet scharf im Vakuum über Schwefelsäure. Dann werden 5 g des trockenen feingepulverten 3, 5, 6-Tribrom-2-acetanisidids in ein Gemisch von 60 cm^3 rauchender Salpetersäure (d. 1.52) und 40 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure in kleinen Anteilen unter Kühlung eingetragen. Nachdem die Substanz sich aufgelöst hat, gießt man unter Umrühren und Kühlung in Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser gut nach und krystallisiert aus Alkohol um. Die Substanz verkohlt über 200° , ohne zu schmelzen. Feine dünne Nadeln.

I. 5.139 mg Substanz lieferten 4.605 mg CO_2 und 0.74 mg H_2O .

II. 4.605 mg „ „ 0.258 cm^3 N bei 22° und 723 mm .

III. 3.209 mg „ „ 1.72 mg Br.

Gef.: I. 24.43% C, 1.61% H; II. 6.16% N; III. 53.60% Br.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_3$: 24.17% C, 1.57% H, 6.27% N, 53.66% Br.

Benzoylderivat des 3, 4, 5-Tribromphenols (X).

5 g des nach Angaben von M. Kohn und G. Soltesz¹ dargestellten 3, 4, 5-Tribromphenols werden in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Benzoylchlorid und 20% iger Kalilauge übergossen und geschüttelt. Nach einiger Zeit fällt ein fester Niederschlag aus. Man läßt einige Stunden stehen, saugt den Niederschlag ab, verreibt ihn mit warmer verdünnter Kalilauge, saugt wieder ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol um. Dünne glänzende Nadeln vom Fp. 133° .

I. 4.871 mg Substanz lieferten 6.390 mg CO_2 und 0.64 mg H_2O .

II. 4.143 mg „ „ 2.287 mg Halogen.

Gef.: I. 35.78% C, 1.47% H; II. 55.20% Br.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_3$: 35.88% C, 1.62% H, 55.14% Br.

Die Mischprobe mit dem Benzoat des 3, 5, 6-Tribromphenols gibt eine starke Depression.

2, 6-Dinitro-3, 4, 5-Tribromphenol (XVIII).

6 g des nach Kohn und Soltesz dargestellten feingepulverten 3, 4, 5-Tribromanisids werden in kleinen Anteilen unter Eiskühlung in 60 cm^3 rauchender Salpetersäure (d. 1.52) eingetragen. Nachdem die Substanz sich ganz klar gelöst hat, fügt man 60 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure hinzu, wobei ein Niederschlag ausfällt. Man läßt 5 Minuten stehen, gießt unter Umrühren auf Eisstücke, saugt ab, extrahiert den Niederschlag mit warmer 3 bis 5% iger

¹ A. a. O.

Kalilauge, saugt wieder ab, wäscht mit Wasser nach, krystallisiert aus wenig Alkohol um und trocknet im Vakuum. Das so erhaltene trockene 3, 4, 5-Tribrom-2, 6-Dinitroanisol löst man in einem Einschliffkolben in der vierfachen Menge Eisessig, versetzt mit 10 cm³ 66%iger Bromwasserstoffsäure und erhitzt über freier Flamme 2 bis 3 Stunden zum lebhaften Sieden. Währenddessen gibt man jede halbe Stunde 4 bis 5 cm³ rauchender Bromwasserstoffsäure dazu. Wenn eine in Wasser gegossene Probe auf Zusatz von Lauge eine klare Lösung gibt, gießt man in Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach. Dann löst man den Niederschlag in einer möglichst kleinen Menge heißer 5%iger Kalilauge auf, gießt die alkalische Lösung durch ein Faltenfilter und fällt das Dinitrophenol aus dem Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure wieder aus. Der Körper schmilzt, nach Umkrystallisieren aus Ligroin, bei 135 bis 136°.

- I. 5·195 mg Substanz lieferten 3·270 mg CO₂ und 0·38 mg H₂O.
 II. 4·260 mg „ „ 0·234 cm³ N bei 21·5° und 723 mm.
 III. 4·391 mg „ „ 2·485 mg Br.

Gef.: I. 17·16% C, 0·81% H; II. 6·06% N; III. 56·59% Br.

Ber. für C₆H₃O₅N₂Br₃: 17·11% C, 0·23% H, 6·65% N, 56·98% Br.

2, 6-Dijod-3, 4, 5-Tribromphenol (XIX).

8 g des 3, 4, 5-Tribromphenols von M. Kohn und G. Soltesz werden in einer 10%igen Lösung von 8 g Ätzkali gelöst, mit Wasser verdünnt und gelinde erwärmt. Andererseits werden 24 g Jod (3 Mole) in einer Mischung von 30 g Jodkalium in 30 cm³ Wasser gelöst und diese Jodlösung in die alkalische Phenollösung unter Umrühren eingetragen. Nachdem alles Jod zugegeben ist, erwärmt man wieder und filtriert in 100 cm³ verdünnter Schwefelsäure hinein, wobei neben dem 2, 6-Dijod-3, 4, 5-Tribromphenol auch freies Jod abgeschieden wird. Man versetzt mit konzentrierter wäßriger schwefliger Säure bis zur Entfärbung, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert aus Eisessig um. Fp. 207°.

- I. 5·063 mg Substanz lieferten 2·330 mg CO₂ und 0·14 mg H₂O.
 II. 0·2439 mg „ „ nach Baubigny und Chavanne 0·2332 g AgBr und 0·1987 g AgJ.

Gef.: I. 12·55% C, 0·30% H; II. 40·69% Br und 44·03% J.

Ber. für C₆H₃OBr₃J₂: 12·36% C, 0·17% H, 84·72% Halogen (41·15% Br und 43·57% J).

2, 6-Dijod-3, 4, 5-Tribromanisol.

Das rohe 3, 4, 5-Tribrom-2, 6-Dijodphenol übergießt man in einem Weithalskolben mit überschüssigem Dimethylsulfat und

20% iger Kalilauge und erhitzt 2 Stunden unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad. Man läßt erkalten, verdünnt die Lösung mit Wasser, saugt ab, verreibt mit heißer verdünnter Kalilauge, saugt wieder ab und wäscht mit Wasser gut nach. Nach dem Umkrystallisieren erhält man feine dünne Nadeln vom Fp. 190 bis 190·5°

- I. 5·301 mg Substanz lieferten 2·780 mg CO₂ und 0·32 mg H₂O.
 II. 3·759 mg 3·099 mg Halogen.
 III. 0·2269 g nach Zeisel 0·0948 g AgJ.

Gef.: I. 14·30% C, 0·67% H; II. 82·44% Halogen; III. 5·51% OCH₃.
 Ber. für C₇H₃OBr₃J₂: 14·08% C, 0·50% H, 82·72% Halogen, 5·19% OCH₃.

Moritz Kohn und H. Karlin

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Hochschule

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

Das Tribrom-*o*-Anisidin ist, wie in der vorangehenden Abhandlung dargelegt worden ist, aus 1-Methoxy-2-Amino-3,5,6-Tribrombenzol. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, auch zum 3,4,5-Tribrom-2-aminoanisol (II) zu gelangen. Als ein geeignetes Ausgangsmaterial für solche Versuche mußte uns das 4-Brom-2-Nitroanisol (I) erscheinen. Letzteres sollte zum 4-Brom-2-aminoanisol (II) reduziert



das so erhaltene 4-Brom-2-aminoanisol (II) mit zwei Molen zum 3,4,5-Tribrom-2-aminoanisol (III) weiter bromiert werden. 2-Nitro-4-bromanisol läßt sich nach den älteren Angaben von Reber¹ aus 4-Brom-2-nitrophenol² durch Einwirkung von Natrium darstellen. Später konnte Reverdin³ feststellen, daß die Nitrierung auch bei der Nitrierung des 4-Bromanisols entsteht. Reverdin³ hat ferner beobachtet, daß die Nitrierung des 4-Bromphenetols nicht normal verläuft, indem als Hauptprodukt statt des erwartenden 2-Nitro-4-Bromphenetols unter Wanderung des Nitroxygens von der Parastellung in die Orthostellung zum Aminoxygen 2-Brom-4-nitrophenetol entsteht. Durch diesen inter-

¹ Ber., 317, 66.

² Ber., 1890, 1157; Ber., 23, 17, 1891; Ber., 24, 2146, 1891.

³ Ber., 32, 160, 1890.

⁴ Ber., 2, 7.

Eine molekulare Umlagerung bei der Darstellung des Tribrom-*o*-Anisidins aus *o*-Nitroanisol

XXIX. Mitteilung über Bromphenole

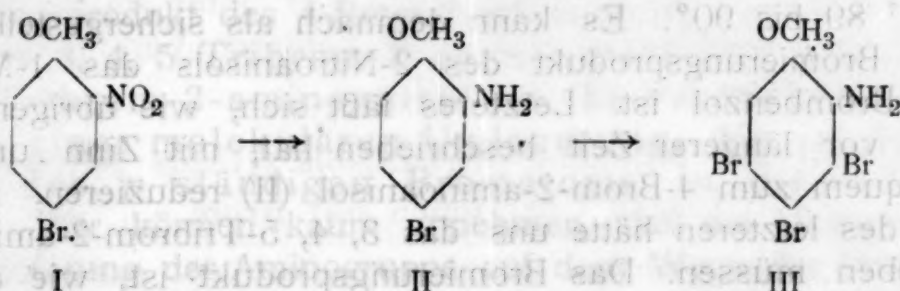
Von

Moritz Kohn und H. Karlin

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

Das Tribrom-*o*-Anisidin ist, wie in der vorangehenden Abhandlung dargelegt worden ist, das 1-Methoxy-2-Amino-3, 5, 6-Tribrombenzol. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, auch zum isomeren 3, 4, 5-Tribrom-2-aminoanisol (III) zu gelangen. Als ein geeignetes Ausgangsmaterial für solche Versuche mußte uns das 2-Nitro-4-Bromanisol (I) erscheinen. Letzteres sollte zum 4-Brom-2-aminoanisol (II) reduziert



und das so erhaltene 4-Brom-2-aminoanisol (II) mit zwei Molen Brom zum 3, 4, 5-Tribrom-2-aminoanisol (III) weiter bromiert werden. Das 2-Nitro-4-bromanisol läßt sich nach den älteren Angaben von Stadel¹ aus 4-Brom-2-nitrophenolsilber durch Einwirkung von Jodmethyl darstellen. Später konnte Reverdin² feststellen, daß die gleiche Substanz auch bei der Nitrierung des 4-Bromanisols entsteht. Reverdin³ hat ferner beobachtet, daß die Nitrierung des 4-Bromphenetols nicht normal verläuft, indem als Hauptprodukt statt des zu erwartenden 2-Nitro-4-bromphenetols unter Wanderung des Bromatoms von der Parastellung in die Orthostellung zum Äthoxyl das isomere 2-Brom-4-nitrophenetol entsteht. Durch dieses interes-

¹ Ann. 217, 56.

² Jahresbericht 1896, 1157; Bl. [3], 17, 118; Berl. Ber., 29, 2598 und 32, 161 Anm.

³ Berl. Ber., 32, 160, 1899.

sante Ergebnis angeregt, hat Reverdin auch seine älteren Versuche über die Nitrierung des 4-Bromanisols wiederholt und konnte dabei nachweisen, daß auch in diesem Falle bei der Nitrierung, allerdings nur als Nebenreaktion, eine Bromwanderung von der Para- in die Orthostellung erfolgt. Es geht überhaupt aus den unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführten Nitrierungsversuchen Reverdins hervor, daß der Nitrierungsprozeß des *p*-Bromanisols keinen glatten Verlauf nimmt. Die Aufgabe, reines 2-Nitro-4-Bromanisol rasch und aus einem billigen Ausgangsmaterial zu bereiten, findet in präparativer Hinsicht eine einfache Lösung durch die Umkehrung des Weges, den Reverdin empfohlen hat, indem man nicht, wie Reverdin, das teure *p*-Bromanisol nitriert, sondern das wesentlich billigere *o*-Nitroanisol der Bromierung unterwirft. Denn das *o*-Nitroanisol nimmt beim Übergießen mit Brom, wie wir feststellen konnten, nur ein Atom Brom glatt auf; das entstehende Brom-2-nitroanisol kann auf Grund seiner Bildung entweder 6-Brom-2-nitroanisol oder das 4-Brom-2-nitroanisol sein. Unser Bromierungsprodukt des *o*-Nitroanisols schmilzt bei 86° und das durch Entmethylierung gewonnene Phenol schmilzt bei 92°, während das isomere 6-Brom-2-nitroanisol den Fp. 67° und das dazugehörige Phenol den Fp. 67 bis 68°¹ haben müßte. Städel² gibt den Fp. des 4-Brom-2-nitroanisols mit 88°, Körner³ mit 87° und Reverdin⁴ mit 85° an. Das entsprechende 4-Brom-2-nitrophenol hat nach Körner⁵ und Brunck⁶ den Fp. 88°, nach Dahmer⁷ 89 bis 90°. Es kann demnach als sichergestellt gelten, daß das Bromierungsprodukt des 2-Nitroanisols das 1-Methoxy-2-nitro-4-Brombenzol ist. Letzteres läßt sich, wie übrigens schon Städel⁸ vor längerer Zeit beschrieben hat, mit Zinn und Salzsäure bequem zum 4-Brom-2-aminoanisol (II) reduzieren. Die Bromierung des letzteren hätte uns das 3, 4, 5-Tribrom-2-aminoanisol (III) ergeben müssen. Das Bromierungsprodukt ist, wie die Analysen lehren, tatsächlich ein Tribromaminoanisol. Es ist uns jedoch gleich auffällig erschienen, daß das so gewonnene Tribromaminoanisol den gleichen Schmelzpunkt aufwies, wie das von uns erhaltene Produkt der weiteren Bromierung des 3, 5-Dibrom-2-aminoanisols von Fuchs und daß auch die Mischschmelzpunkte beider Präparate keine Depression gaben. Aber nach den Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium im Laufe der letzten Jahre gemacht

¹ Meldola und Streatfield, Soc., 73 685 und 686.

² Ann. 217, 56.

³ Bull. Acad. Roy. Belgique (2), 24, 176.

⁴ Jahresbericht 1896, 1157; Bl. (3), 17, 118; Berl. Ber. 29, 2598 und 32, 161 Anm.

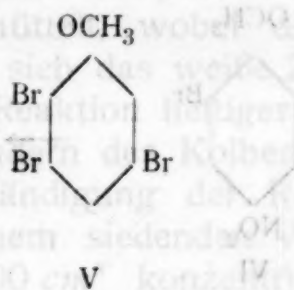
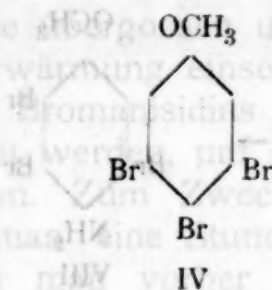
⁵ Bull. Acad. Roy. Belgique (2), 24, 176.

⁶ Zeitschrift für Chemie, 1867, 203 und Jahresbericht 1867, 618.

⁷ Ann. 333, 353.

⁸ Ann. 217, 59.

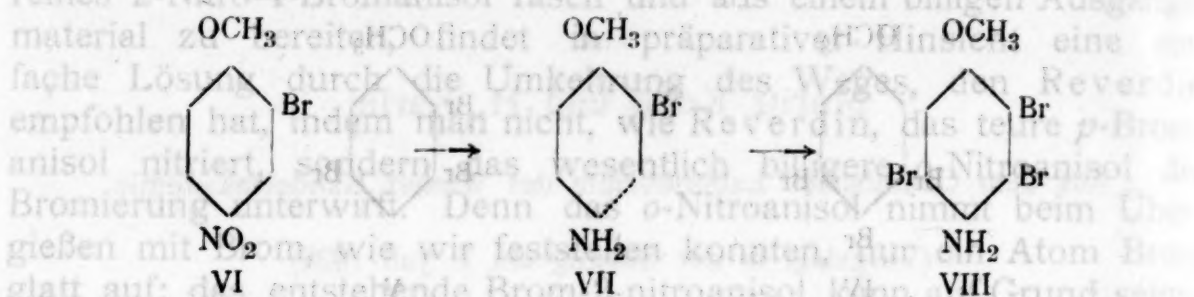
worden sind, daß isomere Halogenverbindungen bisweilen die gleichen Schmelzpunkte aufweisen und daß auch die Mischschmelzpunkte solcher Verbindungen keine Depressionen liefern, haben wir eine Verschiedenheit der beiden Tribromaminoanisele noch annehmen können. Wir haben unser präsumptives 3, 4, 5-Tribrom-2-aminoanisol in alkoholischer Lösung der Einwirkung von salpetriger Säure unterworfen und sind beim darauffolgendem Verköchen zu einem Tribromanisol



gelangt, welches wiederum den gleichen Siedepunkt und den gleichen Schmelzpunkt aufwies, wie das von uns auf dem Wege der Diazotierung des 3, 5, 6-Tribrom-2-aminoanisols erhaltene 3, 5, 6-Tribromanisol (V). Wir haben das auf dem zweiten vom 2-Nitroanisol ausgehenden Wege dargestellte Tribromanisol entmethyliert und haben auch hier das 3, 5, 6-Tribromphenol von Bamberger und Kraus¹ erhalten. Es kann mithin als sicher gelten, daß das Bromierungsprodukt des 4-Brom-2-aminoanisols nicht das zu erwartende 3, 4, 5-Tribrom-2-aminoanisol (III), sondern das 3, 5, 6-Tribrom-2-aminoanisol ist. Es verdankt seine Entstehung einer molekularen Umlagerung, die in der Wanderung des *p*-ständigen Bromatoms in die *o*-Stellung besteht. Wir können kaum annehmen, daß die Umlagerung bei der Eliminierung der Aminogruppe auf dem Wege der Diazotierung erfolgt ist. Denn die Diazotierung ist bekanntlich immer bei der Lösung von Strukturfragen von den Chemikern als besonders zuverlässig betrachtet worden. Deshalb erscheint es wohl nur möglich, daß die molekulare Umlagerung sich bei der Bromierung in der Eisessiglösung vollzogen hat. Die hier beschriebene Tatsache bietet wiederum ein lehrreiches Beispiel, daß Entscheidungen in Strukturfragen, bei denen bloß der Weg der Darstellung als beweisend betrachtet wird, besondere Vorsicht erheischen. Daß bei den Nitrierungsversuchen Reverdins eine Bromwanderung zustande gekommen ist, ist bereits auf S. 1 und 2 dargelegt worden. In unserem Falle, bei Umlagerung des 3, 4, 5-Tribrom-2-aminoanisols zum 3, 5, 6-Tribrom-2-aminoanisol, liegt, soweit uns bekannt, der im Schrifttum bisher noch nicht erwähnte Fall der Bromwanderung bei der Bromierung selbst vor.

¹ Berl. Ber. 39, 4251.

Mit Rücksicht auf die bei der Bromierung des 2-Nitroanisols gemachten Beobachtungen haben wir auch die Bromierung des 4-Nitroanisols vorgenommen. Auch hier wird, ebenso wie bei der Bromierung des 2-Nitroanisols, in glatter Reaktion ein Bromatom aufgenommen. Das Bromierungsprodukt ist in vorliegendem Falle das 4-Nitro-2-bromanisol (VI). Es schmilzt bei 107° , das Entmethylierungsprodukt des Anisols schmilzt bei 106° bis 107° . Stadel¹ gibt den Fp. des 2-Brom-4-nitroanisols (VI) mit 106° an,



das entsprechende 2-Brom-4-nitrophenol schmilzt nach Angaben von Meldola und Streatfield² bei 112° . Das nach der erwähnten Methode rasch und in beliebigen Mengen darstellbare 2-Brom-4-nitroanisole vom Fp. 107° liefert bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein Bromanisidin (2-Brom-4-aminoanisole) (VII), dessen weitere Bromierung zum 2,3,5-Tribrom-4-aminoanisole (VIII) hätte führen müssen. In der Tat hat sich das 2-Brom-4-aminoanisole weiter bromieren lassen. Leider verläuft die Bromierung hier unter starker Farbstoffbildung, so daß vorläufig von einer weiteren Verfolgung Abstand genommen wurde.

Darstellung des 4-Brom-2-nitroanisols (I) aus 2-Nitroanisole durch Übergießen mit Brom.

10 g o-Nitroanisole (Schuchardt) (1 Mol) werden in einer trockenen Porzellanschale mit der berechneten Menge Brom ($1\frac{1}{2}$ Mole Brom) übergossen. Die Reaktion setzt stürmisch unter Aufsieden ein. Man läßt das überschüssige Brom abdunsten, wobei ein fester gelber Körper zurückbleibt. Man verreibt ihn gut mit Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol um. Fp. 86° .

I. 4.500 mg Substanz lieferten 0.235 cm^3 N bei 21° und 739 mm;

II. 0.2876 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.2813 g AgJ.

Gef.: I 5.89% N; II 13.50% OCH_3 .

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{NBr}$: 6.03% N, 13.37% OCH_3 .

Durch die weitere Nitrierung des 4-Brom-2-nitroanisols mit einem Gemisch von 12 cm^3 rauchender Salpetersäure und 4 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure auf 3 g Substanz erhält man einen

¹ Annalen 217, 66.

² Soc. 73, 685.

Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 85 bis 85·5° schmilzt. Meldola und Streatfield¹ geben für das 1-Methoxy-2, 6-dinitro-4-brombenzol den Fp. 81 bis 82° an.

Reduktion des 4-Brom-2-nitroanisols zum 4-Brom-2-amino-anisol (II).

25 g trockenen umkrystallisierten 4-Brom-2-nitroanisols, gemischt mit 45 g feingeschnittenen Zinns, werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Weithalskolben mit 100 cm³ konzentrierter Salzsäure übergossen und kräftig geschüttelt, wobei die Reaktion unter Erwärmung einsetzt. Es scheidet sich das weiße Zinndoppelsalz des Bromanisidins aus. Wenn die Reaktion heftiger wird, muß abgekühlt werden, um ein Herausschleudern des Kolbeninhaltes zu vermeiden. Zum Zwecke der Vervollständigung der Reaktion erwärmt man eine Stunde lang auf einem siedenden Wasserbade, nachdem man vorher noch 75 bis 100 cm³ konzentrierter Salzsäure zugegeben hat. Die Reaktion ist beendet, wenn eine kleine Probe des Kolbeninhaltes in heißem Wasser sich klar auflöst. Dann wird mit 200 cm³ Wasser verdünnt (wenn möglich durch Abgießen das unangegriffene Zinn entfernt). Um das Bromanisidin in Freiheit zu setzen, gibt man unter Kühlung überschüssiges Ätzkali in Form einer 50prozentigen Lösung zu. Man äthert aus und gewinnt durch Verjagen des Äthers das 4-Brom-2-aminoanisol als weiße krystallinische Masse.

Bromierung des 4-Brom-2-aminoanisols zum 1-Methoxy-2-amino-3, 5, 6-Tribrombenzol.

Man löst 25 g 4-Brom-2-aminoanisols (1 Mol) in 75 cm³ Eisessig und gibt dazu unter Kühlung die berechnete Menge Brom (2 Mole). Nachdem das ganze Brom zugegeben worden ist, scheidet sich ein weißer Körper aus, den man unter Ausschluß von Wasser absaugt und mit wenig Eisessig nachwäscht. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 99·5°.

- I. 5·028 mg Substanz lieferten 4·225 mg CO₂ und 0·77 mg H₂O;
 II. 4·824 mg » » 0·176 cm³ N bei 22° und 723 mm;
 III. 4·283 mg » » 2·850 mg Br.

Gef.: I. 22·92% C, 1·71% H; II. 4·01% N; III. 66·54% Br.

Ber. für C₇H₆ONBr₃: 23·34% C, 1·68% H, 3·89% N, 66·63% Br.

Wie im theoretischen Teil bereits dargelegt worden ist, liefert die Eliminierung der Aminogruppe über die Diazotierung des ausgehend vom 2-Nitroanisol gewonnenen Tribromanisidins ein Tribromanisol, welches sich identisch erweist mit dem 3, 5, 6-Tribromanisol. Denn durch Entmethylierung bekommt man auch hier das 3, 5, 6-Tribromphenol von Bamberger und Kraus² vom Fp. 94°.

¹ Soc. 73, 688.

² A. a. O.

5 g des rohen, ausgehend vom *o*-Nitroanisol gewonnenen 3, 5, 6-Tribromanisols werden in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Benzoylchlorid und 20prozentiger Kalilauge übergossen und solange geschüttelt, bis das sich zuerst als Öl ausscheidende Benzoylderivat fest wird und der Geruch des Benzoylchlorids verschwindet. Man läßt noch einige Stunden stehen, saugt ab, verreibt mit warmer verdünnter Kalilauge, saugt wieder ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol um. Verästelte Nadeln vom Fp. 130 bis $130\frac{1}{2}^{\circ}$.

- I. 5·170 mg Substanz lieferten 6·770 mg CO₂ und 0·78 mg H₂O;
 II. 3·862 mg „ „ 2·134 mg Br.
 III. 0·1740 g „ „ nach Baubigny und Chavanne 0·2258 g AgBr.
 Gef.: I. 35·71% C, 1·68% H; II. 55·25% Br; III. 55·22% Br.
 Ber. für C₁₃H₇O₂Br₃: 35·87% C, 1·62% H, 55·14% Br.

Darstellung des 2-Brom-4-Nitroanisols (VI) aus 4-Nitroanisol durch Übergießen mit Brom.

Man übergießt das feingepulverte 4-Nitroanisol (1 Mol) in einer Porzellanschale mit überschüssigem Brom (1½ Mole). Es setzt eine heftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion läßt man das überschüssige Brom abdunsten, wobei ein fester Körper zurückbleibt, den man mit Wasser verreibt, absaugt, mit Wasser nachwäscht und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Die gut getrocknete weiße Substanz schmilzt bei 107°.

- I. 4·288 mg Substanz lieferten 0·209 cm³ N bei 18° und 738 mm;
 II. 0·1508 g „ „ nach Zeisel 0·1561 g AgJ.
 Gef.: I. 5·55% N; II. 13·68% OCH₃.
 Ber. für C₇H₆O₃NBr: 6·03% N, 13·37% OCH₃.